N° D'ORDRE
19

THÈSES

présentées à la Faculté des Sciences de Besançon

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

(Mention Sciences)

PAR

A. MOSKOVITS
Ingénieur-chimiste

1re Thèse : **Préparation de complexes iodoargentonitrobenzoïques et étude de leur action sur des composés éthyléniques**

2e Thèse : **Propositions données par la Faculté**

Soutenues le 9 Juillet 1937, devant la Commission d'examen

MM. TOURNEUX, Doyen — *Président*
JOANNIS, TRILLAT, JACQUEMAIN, — *Examinateurs*

BESANÇON
IMPRIMERIE JACQUES ET DEMONTROND
—
1937

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546501_0061

N° D'ORDRE
19

THÈSES

présentées à la Faculté des Sciences de Besançon

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

(Mention Sciences)

PAR

A. MOSKOVITS
Ingénieur-chimiste

1re Thèse : **Préparation de complexes iodoargentonitrobenzoïques et étude de leur action sur des composés éthyléniques**

2e Thèse : **Propositions données par la Faculté**

Soutenues le 9 Juillet 1937, devant la Commission d'examen

MM. TOURNEUX Doyen — *Président*
JOANNIS, TRILLAT, JACQUEMAIN, — *Examinateurs*

BESANÇON
IMPRIMERIE JACQUES ET DEMONTROND
—
1937

UNIVERSITE DE BESANÇON

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. TOURNEUX (✻, ✪ I. ✪, ✪).

Assesseur

M. MARCEAU (✻, ✪ I.).

Professeurs

MM. BAILLAUD (✻, ✪ I.), Astronomie.
BACHELIER (✪ I.), Calcul différentiel et intégral.
HAAG (✻, ✪ I.), Mécanique rationnelle et appliquée.
TRILLAT (✻, ✪ A.), Physique.
TOURNEUX (✻, ✪ I. ✪, ✪), Chimie générale.
JOANNIS (✪ I.), Chimie appliquée.
CASTÉRAS, Géologie et Minéralogie.
MARLEAU (✻, ✪ I.), Zoologie.
EBERHARDT (✻, ✪ I. C. ✪), Botanique générale.
GRANIER (✪ I. ✪), Chronométrie.

Secrétaire des Facultés : M. SEIGNIER (✪ I.).

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A MES PARENTS

A Monsieur JACQUEMAIN

Chef de travaux pratiques
à l'Ecole de Chimie appliquée de Besançon.

A Madame LANOIR

AVANT-PROPOS

Selon la coutume et aussi parce qu'il m'est très agréable de le faire, je remercie tous ceux qui ont présidé et dirigé mon éducation scientifique. Ma gratitude va à tous ceux qui se sont montrés si pleins de bienveillance envers moi. C'est grâce à leur enseignement précieux que je suis arrivé à ce stade décisif de ma vie d'étudiant.

Que tous mes Professeurs trouvent ici l'expression sincère de ma très vive reconnaissance pour l'enseignement que je leur dois et la bienveillance qu'ils m'ont montrée.

Je tiens à adresser mes plus sincères remerciements à Monsieur le Doyen Tourneux qui me fait l'honneur de présider ma thèse ; à Monsieur le Professeur Joannis qui m'a bien voulu accueillir dans les laboratoires de l'Ecole de Chimie, et à Monsieur le Professeur Trillat qui, par ses conseils et sa bienveillance, m'a facilité l'étude de ma deuxième thèse.

Je tiens surtout à témoigner à Monsieur Jacquemain toute ma profonde gratitude pour l'aide si précieuse qu'il m'a apportée dans l'accomplissement de ma thèse ; qu'il soit assuré de mon inaltérable reconnaissance.

Que mes camarades et amis de laboratoire sachent que l'amitié qu'ils m'ont témoignée me fait un devoir de ne pas les oublier dans mes remerciements. Qu'ils trouvent tous ici l'expression de mon affectueuse sympathie.

INTRODUCTION

M. Ch. Prevost (I) a exposé le mode de formation d'un complexe iodoargentobenzoïque, obtenu par action d'une solution benzénique d'iode sur du benzoate d'argent sec en suspension dans le benzène :

$$2\ C^6H^5 - CO^2Ag + I^2 = [(C^6H^5 - CO^2)^2Ag.I] + IAg$$

Ce complexe se comporte comme un puissant oxydant en présence des combinaisons éthyléniques en donnant les dibenzoates des glycols correspondants

$$[(C^6H^5 - CO^2)^2 AgI] + R - CH = CH^2 \longrightarrow IAg + R - \underset{\displaystyle O}{\underset{|}{CH}} - \underset{\displaystyle O}{\underset{|}{CH^2}}$$

$$\qquad\qquad\qquad

Vu le nombre des essais effectués, la quantité des matières premières utilisées, ainsi que leur diversité, est considérable ; ceci nous a obligé à les préparer nous-même.

Notre travail est divisé en deux parties. Dans la première partie nous étudions les matières premières en indiquant pour chacune d'elles après une bibliographie complète, le mode opératoire choisi, les modifications apportées par nous, les rendements obtenus et les constants physiques des produits préparés.

La deuxième partie comprend l'étude des complexes iodo-argentonitrobenzoïques, leur préparation, leur mode d'action et la description des di- et tribenzoates obtenus avec ces mêmes complexes.

PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION DES MATIÈRES PREMIÈRES

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DES ACIDES NITROBENZOIQUES

---

a) Acide orthonitrobenzoïque

$NO^2_{(2)} . C^6H^4 . COOH_{(1)}$

Méthodes de préparation.

L'acide orthonitrobenzoïque peut être préparé :

A) par nitration de l'acide benzoïque,
B) par oxydation de l'orthonitrotoluène.

A) *Nitration de l'acide benzoïque*

L'acide benzoïque est nitré :

1° par le nitrate de soude et l'acide sulfurique concentré.

Griess (2) opère de la façon suivante : un mélange intime d'une partie d'acide benzoïque et de deux parties de nitrate de soude est additionné de trois parties d'acide sulfurique. Le tout est chauffé doucement jusqu'à la séparation à la surface d'une couche huileuse constituée par les acides nitrobenzoïques formés. On laisse refroidir. Les acides nitrobenzoïques se solidifient en un gâteau solide facilement séparable de la masse de sel qui se trouve en dessous. On élimine les impuretés en dissolvant le gâteau dans un peu d'eau. Après refroidissement on filtre.

La séparation des acides est effectuée par cristallisation fractionnée de leurs sels de baryum, basée sur la différence de solubilité.

En partant de 4.000 grammes d'acide benzoïque, Griess a obtenu :

347 gr. — 17,4 % d'acide orthonitrobenzoïque et
35 gr. — 1,8 % d'acide paranitrobenzoïque.

2° par l'acide nitrique et l'acide sulfurique.

Hollemann (3) indique la méthode suivante : on dissout 10 grammes d'acide benzoïque dans 33 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré. On ajoute très lentement 4 centimètres cubes d'acide nitrique à 96,7 % en veillant à ce que la température ne s'élève pas au-dessus de 30°. Les trois acides nitrobenzoïques formés sont séparés par cristallisation fractionnée de leurs sels de baryum ; celui de l'acide orthonitrobenzoïque est le plus soluble (2). On peut encore séparer les acides nitrobenzoïques sous forme d'éthers méthyliques. L'orthonitrobenzoate de méthyle est beaucoup plus soluble dans l'alcool méthylique que le métanitrobenzoate de méthyle (4). Le rendement en acide orthonitrobenzoïque est de 19,6 % (3).

3° par l'acide nitrique absolu à 30°.

Hollemann (5) en faisant la nitration par l'acide nitrique seul a obtenu 22,3 % d'acide orthonitrobenzoïque (3).

B) *Oxydation de l'orthonitrotoluène*

L'orthonitrotoluène est oxydé :

1° par le mélange chromique.

Lauth (6) indique la méthode suivante : on ajoute peu à peu, 50 grammes de bichromate à un mélange de 10 grammes d'orthonitrotoluène, 200 centimètres cubes d'acide sulfurique et 200 centimètres cubes d'eau, en agitant constamment et en maintenant la température à 10-15°, le bichromate est réduit. On obtient 8 grammes d'acide orthonitrobenzoïque.

2° par l'acide nitrique.

L'acide nitrique donne des résultats très différents selon les conditions de l'expérience (6). D'après Lauth, un mélange de

5 centimètres cubes d'acide nitrique à 36° Bé., 10 centimètres cubes d'eau et 1 gramme d'orthonitrotoluène, chauffé à 150° en tube scellé, donne 0 gr. 500 d'acide orthonitrobenzoïque.

3° par le peroxyde d'azote.

Selon Lauth (6) le peroxyde d'azote préparé par la calcination du nitrate de plomb sec barbotant dans du nitrotoluène chauffé à l'ébullition, l'oxyde presque intégralement en acide nitrobenzoïque.

4° par le permanganate de potassium.

Ullmann et Uzbachian (7) indiquent la méthode suivante : on introduit successivement 43 grammes de permanganate de potassium dans une émulsion de 20 grammes d'orthonitrotoluène et 1 litre, 5 d'eau à 95°. La décoloration est atteinte après un chauffage d'environ deux heures. On a obtenu 17 gr. 5 d'acide orthonitrobenzoïque (90 % de la théorie) et récupéré 3 gr. 8 d'orthonitrotoluène.

Méthodes utilisées.

La préparation de l'acide orthonitrobenzoïque par nitration de l'acide benzoïque ne nous semblait pas pratique en raison des inconvénients dus aux traitements ultérieurs nécessaires pour séparer les différents isomères formés simultanément.

Parmi les oxydants de l'orthonitrotoluène, le mélange sulfochromique est trop énergique et une partie de l'acide déjà formé est transformé en acide acétique et oxalique (8).

L'oxydation par le peroxyde d'azote ne peut être envisagée, car elle donne naissance à un produit très souillé avec un faible rendement. Par exemple, lors d'un essai nous avons obtenu, en faisant passer pendant trois heures un courant de peroxyde d'azote dans 46 grammes d'orthonitrotoluène, 6 à 8 grammes d'acide orthonitrobenzoïque et 33 grammes d'orthonitrotoluène qui est récupéré par entraînement à la vapeur. Donc environ 7 grammes d'orthonitrotoluène sont perdus en donnant un produit résineux, brun rougeâtre.

La préparation qui nous a paru la plus avantageuse au point de vue technique et économique est l'oxydation de l'orthonitrotoluène par le permanganate de potassium selon Ullmann et Uzbachian (7).

Mode opératoire.

Nous avons opéré dans un ballon à fond rond de 5 litres à deux tubulures latérales. Le ballon est muni d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant ascendant adapté à l'une des tubulures ; l'autre sert pour l'introduction du permanganate.

Pour faciliter l'introduction du permanganate dans le ballon, la tubulure est munie d'un tube en verre d'une dizaine de centimètres de long, d'un diamètre légèrement inférieur à celui de la tubulure. Ce tube est fixé dans l'ouverture à l'aide d'un bouchon. Les deux extrémités du tube en verre peuvent être bouchées simultanément ou non, à l'aide du dispositif suivant (fig. 1).

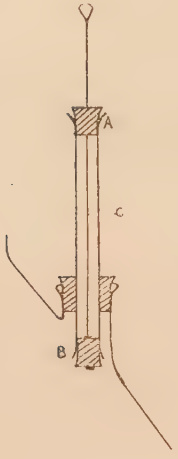

Fig. 1

Deux bouchons en liège A et B légèrement coniques, de diamètre convenable, sont traversés par un fil de fer rigide C. Le bouchon B est solidaire de l'extrémité du fil, lequel glisse à frottement doux dans le bouchon A. Pour faciliter le bouchage les extrémités du tube de verre sont légèrement évasées.

Pour introduire le permanganate on procède de la façon suivante : l'ouverture inférieure est fermée par B. On remonte A pour permettre le remplissage du tube avec du permanganate. Ceci fait on bouche l'ouverture supérieure, on enfonce le fil et par suite B. L'ouverture inférieure étant libérée, le permanganate tombe dans le liquide. Aussitôt le tube vidé, on remonte B.

Sans ce dispositif, à chaque introduction du permanganate, il y a échappement de vapeur d'eau et entraînement d'orthonitrotoluène.

Le permanganate doit être ajouté par petites portions ; en ajoutant à la fois de trop grandes quantités le rendement baisse.

Ainsi nous avons introduit successivement par portions de 3-4 grammes le permanganate de potassium dans une émulsion de 40 grammes d'orthonitrotoluène dans 3 litres d'eau à 95°. Après un chauffage d'environ 4 heures la décoloration est atteinte. On entraîne à la vapeur l'orthonitrotoluène non oxydé. On essore le

bioxyde de manganèse et on évapore la solution jusqu'à un quart de son volume initial. Ce reste est versé dans un excès d'acide chlorhydrique concentré ; il y a précipitation de l'acide orthonitrobenzoïque. Si la solution est versée à chaud dans l'acide, on obtient après refroidissement de très jolies aiguilles bien formées. L'acide ainsi obtenu est pratiquement pur.

Propriétés.

L'acide orthonitrobenzoïque se présente sous forme d'aiguilles tricliniques pinacoïdales (9) d'une saveur très sucrée (10).

F : 148° (11), F : 147° (12), F : 146°5 (13), F : 146° (14),

F : 145° (2), F : 144-145° (15).

D^4 (solide) : 1,575 (16).

Solubilité :

10 centimètres cubes d'eau à 20°5 dissolvent 0,0685 grammes d'acide.

10 centimètres cubes d'alcool méthylique à 10°3 dissolvent 4,2725 grammes d'acide.

10 centimètres cubes d'alcool éthylique à 90 % à 10°8 dissolvent 2,817 grammes d'acide.

10 centimètres cubes d'éther à 11° dissolvent 2,1580 grammes d'acide.

10 centimètres cubes de chloroforme à 11° dissolvent 0,0455 grammes d'acide.

10 centimètres cubes d'acétone à 9°7 dissolvent 4,1507 grammes d'acide.

Très peu soluble dans la ligroïne, le benzène et le sulfure de carbone (17).

Remarque. — Afin de déterminer exactement le point de fusion de l'acide orthonitrobenzoïque nous en avons recristallisé un échantillon dans de l'eau et le benzène jusqu'à obtention d'une température de fusion invariable.

F : 147° (déterminé au bloc Maquenne).

F. corr. 148°5 (déterminé à l'appareil de Thiele).

b) Acide métanitrobenzoïque

$NO^2{}_{(3)} . C^6H^4 . COOH_{(1)}$

Méthodes de préparation.

L'acide métanitrobenzoïque est préparé :

A) par nitration de l'acide benzoïque,
B) par oxydation du métanitrotoluène,
C) par nitration et oxydation simultanées du toluène,
D) par saponification du métanitrobenzoate de méthyle.

A) *Nitration de l'acide benzoïque.*

L'acide benzoïque peut être nitré :

1° par l'acide nitrique.

Selon Hübner (18) on opère de la façon suivante : on ajoute petit à petit de l'acide benzoïque finement pulvérisé à de l'acide nitrique (D : 1,5). On fait bouillir pendant 24 heures dans une grande cornue munie d'un réfrigérant ascendant. La solution est versée dans une capsule et chauffée au bain-marie pour la débarrasser de la majeure partie de l'acide nitrique, puis on la verse dans 2 à 3 fois son volume d'eau. Par refroidissement énergique, la solution laisse déposer un mélange d'acides nitrobenzoïques et benzoïque, qu'on essore.

Ce mélange est ou bien entraîné à la vapeur, pour être débarrassé de l'excès d'acide benzoïque non nitré, ou bien s'il n'y a que peu d'acide benzoïque, le mélange est saturé par une solution bouillante de carbonate de sodium. On obtient des cristaux magnifiques de sel de sodium de l'acide métanitrobenzoïque. Ce sel de sodium est recristallisé dans l'eau, puis décomposé par l'acide chlorhydrique, pour obtenir l'acide métanitrobenzoïque.

2° par un mélange d'acide nitrique et sulfurique.

Hollemann (3) en nitrant l'acide benzoïque par l'acide nitrique en présence d'acide sulfurique, a augmenté de quelques pour cent le rendement en acide métanitrobenzoïque. Le mode opératoire est celui indiqué pour l'acide orthonitrobenzoïque (p. 16).

3° par un mélange de nitrates et d'acide sulfurique.

Meyer et Jakobson (19) indiquent la méthode suivante : on ajoute petit à petit à un mélange intime de 100 grammes d'acide benzoïque déshydraté par fusion et 200 grammes de nitrate de potassium, 300 grammes d'acide sulfurique à 100 %, en agitant constamment. On termine la réaction par un chauffage prudent qu'on prolonge jusqu'à ce que les acides nitrobenzoïques se séparent du bisulfate de potassium en une couche huileuse.

Après refroidissement, on sépare la couche solidifiée, cristalline, des acides nitrobenzoïques de la masse saline. On purifie le mélange d'acides nitrobenzoïques en le fondant par deux fois en présence d'un peu d'eau, puis on le chauffe dans 20 fois son poids d'eau bouillante et on neutralise par l'eau de baryte chaude et concentrée. Le sel de baryum de l'acide métanitrobenzoïque précipite, tandis que les sels de baryum des deux autres acides nitrobenzoïques restent en solution.

Après avoir filtré et lavé le sel de baryum de l'acide métanitrobenzoïque encore souillé de sulfate de baryum, on le décompose par l'acide chlorhydrique. L'acide métanitrobenzoïque ainsi obtenu est dissous dans une solution de carbonate de sodium. On sépare le sulfate de baryum par filtration et l'acide métanitrobenzoïque est précipité du filtrat par l'acide chlorhydrique.

B) *Oxydation du métanitrotoluène.*

Le métanitrotoluène est oxydé par le permanganate de potassium. Selon Monnet, Reverding et Nolting (20) on fait bouillir au reflux pendant un jour un mélange de 500 grammes de métanitrotoluène avec 650 grammes de permanganate de potassium, dissous dans 25 litres d'eau et un second jour, avec 850 grammes de permanganate dissous dans 25 litres d'eau. Au bout de ce temps le liquide se décolore. Le métanitrotoluène non transformé est entraîné à la vapeur, la solution est séparée par filtration du bioxyde de manganèse, puis concentrée et précipitée par l'acide chlorhydrique.

C) *Nitration et oxydation du toluène.*

D'après Reichenbach et Beilstein (22) la nitration du toluène par l'acide nitrique fumant fournit en même temps que l'acide paranitrobenzoïque de l'acide métanitrobenzoïque. Les eaux-mères ammoniacales dont on a retiré de l'acide paranitrobenzoïque, fournissent par évaporation de l'acide métanitrobenzoïque. Celui-ci est purifié par cristallisation fractionnée dans l'eau chaude.

D) *Saponification du métanitrobenzoate de méthyle.*

O. Kamm et J.-B. Ségur (21) saponifient par ébullition avec la soude, le métanitrobenzoate de méthyle puis décomposent par l'acide chlorhydrique le sel de soude obtenu.

Voici les réactions :

$$NO^2_{(3)}.C^6H^4.CO^2_{(1)}.CH^3 + NaOH \rightarrow NO^2_{(3)}.C^6H^4.CO^2_{(1)}.Na + CH^3OH$$

$$NO^2_{(3)}.C^6H^4.CO^2_{(1)}.Na + HCl \rightarrow NO^2_{(3)}.C^6H^4.CO^2_{(1)}.H + NaCl$$

Le rendement peut s'élever jusqu'à 96 %.

Méthodes utilisées.

Nous avons fait des essais d'oxydation du métanitrotoluène par le permanganate de potassium d'après Monnet (20).

Mode opératoire.

Dans un ballon de 5 litres à deux tubulures latérales, muni d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant ascendant on introduit 40 grammes de métanitrotoluène et 52 grammes de permanganate de potassium dissous dans 2 litres d'eau. On chauffe jusqu'à décoloration et on ajoute 68 grammes de permanganate dissous dans 2 litres d'eau. La durée totale du chauffage est d'environ 4 heures. On entraîne à la vapeur d'eau le métanitrotoluène non oxydé et après avoir essoré le bioxyde de manganèse on évapore la solution au quart de son volume.

L'acide métanitrobenzoïque est précipité en versant la solu-

tion dans l'acide chlorhydrique concentré. Le précipité est essoré, lavé et séché. On obtient 27 grammes d'acide métanitrobenzoïque, blanc et sensiblement pur. Le rendement est de 55 % de la quantité théorique, par rapport au nitrotoluène mis en œuvre.

D'une part la médiocrité relative du rendement, d'autre part le prix élevé du métanitrotoluène, nous ont fait abandonner cette méthode, pour la saponification du métanitrobenzoate de méthyle, d'après O. Kamm et J.-B. Segur (21).

Mode opératoire.

Dans un ballon à fond rond de deux litres, muni d'un réfrigérant ascendant, on met une solution de 80 grammes (2 mol.) de soude dans 320 centimètres cubes d'eau et 181 grammes de métanitrobenzoate de méthyle(1mol.). On chauffe le mélange à l'ébullition pendant 5 à 10 minutes, jusqu'à ce que la saponification soit complète. Le mélange est alors dilué avec son volume d'eau, on le laisse refroidir et on le verse en agitant dans 250 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré.

On laisse la solution revenir à la température ordinaire, on sépare par filtration à la trompe l'acide nitrobenzoïque. Cet acide brut pèse 150 à 160 grammes (90 à 96 % de la quantité théorique). Il a une coloration légèrement brûnâtre, fond à 140°, et doit être complètement soluble dans l'éther, ce qui prouvera qu'il est exempt de sels, sinon on recommence la saponification.

En le faisant recristalliser dans l'acide chlorhydrique à 1 %, on obtient un produit couleur crème avec une perte de 5 %.

Sur la préparation de l'acide métanitrobenzoïque O. Kamm et J.-B. Segur (21) font les remarques suivantes : » Si on emploie pour la saponification de l'ester une solution de soude plus diluée, les rendements sont moins bons. Une ébullition prolongée peut conduire à la production de produits colorés. Il est indispensable de verser dans l'acide la solution de sel de sodium. Si l'acide est comme d'ordinaire ajouté au sel, il se forme un sel acide moins soluble et comme on ne peut pas le séparer complètement de l'acide métanitrobenzoïque, même par digestion prolongée avec l'acide chlorhydrique, le produit final n'est pas complètement soluble dans l'éther. »

Propriétés.

L'acide métanitrobenzoïque cristallise en prismes monocliniques. Il fond dans l'eau chaude en donnant une huile (23).
F : 140-141° (24), F : 142° (18),
D^4(solide) : 1,494 (16).

Solubilité :

10 centimètres cubes d'eau à 20°5 dissolvent 0,0314 grammes d'acide.

10 centimètres cubes d'alcool méthylique à 10°5 dissolvent 4,7340 grammes d'acide.

10 centimètres cubes d'alcool éthylique à 90 % à 11°7 dissolvent 3,135 grammes d'acide.

10 centimètres cubes d'éther à 10°2 dissolvent 2,5175 grammes d'acide.

10 centimètres cubes de chloroforme à 10°4 dissolvent 0,5678 grammes d'acide.

10 centimètres cubes d'acétone à 9°2 dissolvent 4,1518 grammes d'acide.

Peu soluble dans la ligroïne, le benzène et le sulfure de carbone (17).

Remarque. — Nous avons déterminé la température de fusion de l'acide métanitrobenzoïque que nous avons préparé sur un échantillon recristallisé plusieurs fois dans l'eau jusqu'à obtention d'un point de fusion invariable.

F. : 143° (déterminé au bloc Maquenne).
F. corr. : 144° (déterminé à l'appareil de Thiele).

c) Métanitrobenzoate de méthyle

$NO^2_{(3)} . C^6H^4 . CO^2_{(1)} . CH^3$

Méthodes de préparation.

On peut préparer le métanitrobenzoate de méthyle :

1° par éthérification de l'acide métanitrobenzoïque, en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans une solution bouillante d'acide métanitrobenzoïque dans l'alcool méthylique (25).

2° par nitration du benzoate de méthyle avec de l'acide nitrique (26).

3° par nitration du benzoate de méthyle avec un mélange sulfonitrique (27).

Méthodes utilisées.

Nous avons employé la méthode de la nitration de benzoate de méthyle par le mélange sulfonitrique, d'après O. Kamm et J.-B. Ségur (27). La réaction est la suivante :

$$C^6H^5.CO^2.CH^3 + NO^3H \longrightarrow NO^2_{(3)}.C^6H^4.CO^2_{(1)}.CH^3 + H^2O$$

Mode opératoire.

Dans un ballon à fond rond de deux litres à deux tubulures latérales, muni d'un agitateur mécanique, on introduit 400 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré refroidi à 0° et 204 grammes (1,5 mol.) de benzoate de méthyle pur.

On refroidit le mélange au moyen d'un bain de glace jusqu'à 0-10°, puis au moyen d'une ampoule à brome on ajoute peu à peu et en agitant un mélange de 125 centimètres cubes (1,96 mol.) d'acide nitrique concentré (densité 1,42) et de 125 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré. Pendant toute l'addition du mélange nitrant, c'est-à-dire, pendant une heure environ, la température de la réaction doit être maintenue entre 5-15°. L'addition terminée, on continue d'agiter pendant 15 minutes encore, puis on verse le mélange sur 1.300 grammes de glace pilée.

Le métanitrobenzoate de méthyle brut se sépare sous la forme d'une masse solide ; on filtre à la trompe et on lave à l'eau. On introduit ce produit pulvérisé dans un ballon et on l'agite avec

200 centimètres cubes d'alcool méthylique refroidi à 0° afin d'éliminer la petite quantité d'éther orthonitrobenzoïque et les autres impuretés qui pourraient être présentes.

On filtre à la trompe le mélange refroidi, on lave avec 100 centimètres cubes d'alcool méthylique glacé et on sèche. On obtient 220 à 230 grammes de métanitrobenzoate de méthyle (81-85 % de la quantité théorique).

Le produit ainsi obtenu est presque incolore et fond à 74-76°. On peut obtenir un produit pratiquement pur fondant à 78° par recristallisation de l'ester dans son poids d'alcool méthylique.

Pour la préparation de l'acide métanitrobenzoïque le produit n'a pas besoin d'être recristallisé ; on peut directement l'utiliser.

O. Kamm et J.-B. Ségur (27) font les remarques suivantes sur la préparation du métanitrobenzoate de méthyle.

«Le benzoate de méthyle doit être très pur et doit se dissoudre dans l'acide sulfurique sans donner aucune coloration. Le benzoate de méthyle commercial, qui ne remplit pas cette dernière condition, peut provoquer un abaissement de rendement allant jusqu'à 10 %.

La nitration du benzoate de méthyle se fait en général très régulièrement ; mais il est essentiel de maintenir la température dans les limites indiquées ; sinon les rendements s'abaissent : ainsi à 50° on n'obtient que 193 grammes de produit solide ; à 70° le rendement tombe à 130 grammes.

Quand on dilue le filtrat méthylique avec de l'eau, il se sépare 10 à 20 centimètres cubes d'huile ; il s'en produit davantage si la nitration est faite à des températures plus élevées, soit 57 centimètres cubes par nitration à 50° et 100 centimètres cubes à 70°. Cette huile n'est pas constituée uniquement par de l'orthonitrobenzoate de méthyle avec un peu de métanitrobenzoate, mais elle contient encore des traces d'esters dinitrobenzoïques et de dérivés nitrophénoliques. Il ne semble pas y avoir de benzoate de méthyle non attaqué. »

Propriétés.

Le métanitrobenzoate de méthyle cristallise en aiguilles incolores (28), inodores (29).

F : 78°5 (30).

Il est difficilement soluble dans l'alcool méthylique (26), l'alcool éthylique, l'éther (25).

d) Acide paranitrobenzoïque

$NO^2_{(4)}.C^6H^4.COOH_{(1)}$

Méthodes de préparation.

L'acide paranitrobenzoïque peut être préparé :

A) par nitration du toluène,
B) par oxydation du paranitrotoluène.

A) *Nitration du toluène.*

Wilbrand et Beilstein (31) opèrent comme suit : Dans une grande cornue on met de l'acide nitrique fumant et on ajoute du toluène en petites portions en refroidissant constamment. L'addition du toluène détermine une violente réaction, qu'il faut laisser se calmer avant l'adjonction de nouvelles portions.

Après l'épuisement de l'acide nitrique qu'on constate facilement au manque de réaction vive avec la dernière portion de toluène, on ajoute à nouveau de l'acide fumant. On dresse la cornue verticalement en la reliant avec un réfrigérant ascendant et on chauffe à douce ébullition pendant 5 jours. Entre temps, on rajoute autant d'acide nitrique fumant qu'il est nécessaire pour que le liquide soit homogène à chaud. La clarification du liquide et la disparition des vapeurs nitreuses montrent qu'il y a manque d'acide nitrique.

Après 5 jours on arrête le chauffage, on ajoute de l'eau dans la cornue et on fait bouillir pour entraîner le toluène non attaqué et l'excès d'acide nitrique.

L'entraînement terminé, on laisse refroidir et on agite le contenu de la cornue avec de l'ammoniaque diluée pour dissoudre les acides nitrobenzoïques. La solution est séparée, par filtration du paranitrotoluène formé dans la réaction puis on précipite l'acide paranitrobenzoïque par l'acide nitrique.

Le meilleur moyen de purifier l'acide paranitrobenzoïque est de le dissoudre à nouveau dans l'ammoniaque diluée et de le précipiter par l'acide nitrique. Après quatre ou cinq opérations semblables l'acide paranitrobenzoïque n'a plus besoin, que d'une ou deux recristallisations dans l'alcool pour être tout à fait pur.

Les eaux ammoniacales concentrées, puis traitées par un excès d'acide chlorhydrique, fournissent de l'acide métanitrobenzoïque (22).

B) *Oxydation du paranitrotoluène.*

1° par l'acide nitrique concentré.

D'après Rosenthiel (32) et Wilbrand et Beilstein (33), le paranitrotoluène est oxydé en acide paranitrobenzoïque par l'acide nitrique fumant, de la même façon que le toluène. L'extraction de l'acide paranitrobenzoïque est facile : entraînement à la vapeur d'eau du paranitrotoluène non oxydé, neutralisation de la solution acide par l'ammoniaque et précipitation par l'acide nitrique de la solution alcaline. L'acide paranitrobenzoïque ainsi obtenu est pur (34).

2° par le mélange chromique.

a) Schlosser et Skraup (35) chauffent pendant 18 heures, 50 grammes de paranitrotoluène avec un mélange chromique préparé avec 250 grammes d'acide chromique, 110 grammes d'acide sulfurique et 450 grammes d'eau.

b) O. Kamm et A. O. Matthews (36) recommandent le mélange suivant : 630 grammes (2,3 mol.) de bichromate de sodium, 1.500 centimètres cubes d'eau et 1.700 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré pour 230 grammes (1,7 mol.) de paranitrotoluène. Le principe de leur méthode est l'emploi d'un grand excès d'acide sulfurique, ce qui permet de réduire la durée de la réaction à une heure. La réaction est la suivante :

$$NO^2_{(4)}.C^6H^4.CH^3_{(1)} + 3(o) \longrightarrow NO^2_{(4)}.C^6H^4.COOH_{(1)} + H^2O$$

Mode opératoire.

Dans un ballon à fond rond de cinq litres muni d'un agitateur mécanique, mettre 680 grammes (2,3 mol.) de bichromate de sodium 1.500 centimètres cubes d'eau, 230 grammes (1,7 mol.) de paranitrotoluène. Agiter et faire couler en 30 minutes environ, 1.700 grams d'acide sulfurique concentré. La chaleur provoquée par la

dilution de l'acide sulfurique fait fondre le nitrotoluène et une rapide oxydation se produit. La seconde moitié de l'acide sulfurique sera ajoutée lentement afin d'éviter une réaction trop violente.

Etant donné qu'une petite quantité de nitrotoluène est toujours volatilisée, il est à conseiller de faire l'opération sous une hotte.

L'addition d'acide sulfurique terminée, la chaleur dégagée par la réaction s'atténue ; on chauffe alors à une douce ébullition, pendant une demi-heure. (On peut récupérer de 10 à 20 grammes de nitrotoluène non attaqué en entraînant à la vapeur le mélange, mais la valeur de ce produit ne compense pas la perte de temps.) Laisser refroidir le mélange et ajouter deux litres d'eau ; la solution froide est filtrée sur un filtre en étoffe et le précipité est lavé avec environ un litre d'eau. Afin d'éliminer les sels de chrome aussi complètement que possible, on chauffe l'acide paranitrobenzoïque au bain-marie, avec un litre d'une solution d'acide sulfurique dilué (5 %) en agitant.

Après refroidissement, on filtre le produit précipité. On le redissout dans une solution de soude à 5 % et on sépare par filtration la petite quantité d'oxyde de chrome restant, ainsi que les traces de paranitrotoluène non attaqué. Le filtrat qui doit être légèrement jaune ou gris, est acidifié avec de l'acide sulfurique dilué. Pour précipiter l'acide nitré il vaut mieux, en général, verser la solution alcaline dans l'acide sulfurique dilué et agiter énergiquement, plutôt que de faire l'opération inverse. (Lorsqu'un acide organique peu soluble doit être précipité d'une solution assez concentrée, on peut toujours craindre qu'il n'entraîne avec lui un peu de sel de l'acide organique. On évite cet inconvénient en ajoutant la solution saline à l'acide minéral tandis qu'on agite).

L'acide nitré, précipité, est filtré à la trompe, lavé soigneusement et séché. Il ne doit être que légèrement coloré en jaune citron. Rendement : 230 à 240 grammes (82 à 86 % de la quantité théorique).

Si l'on désire obtenir un produit pratiquement pur il faut le faire recristalliser dans le benzène. Cependant pour la plupart des usages on peut employer cet acide sans recristallisation, étant donné que son point de fusion n'est que de 2° inférieur à celui du produit pur : 238°.

3° par les permanganates.

A. Michael et T. Norton (38) obtiennent un bon rendement en acide paranitrobenzoïque, en faisant réagir 2 molécules 5 de permanganate de potassium sur 1 molécule de paranitrotoluène, en solution très diluée (environ 40 parties d'eau pour 1 partie de permanganate).

Méthodes utilisées.

Nous avons étudié l'oxydation du paranitrotoluène par un mélange chromique, de composition suivante :

1° 250 grammes de bichromate de potassium dissous dans un

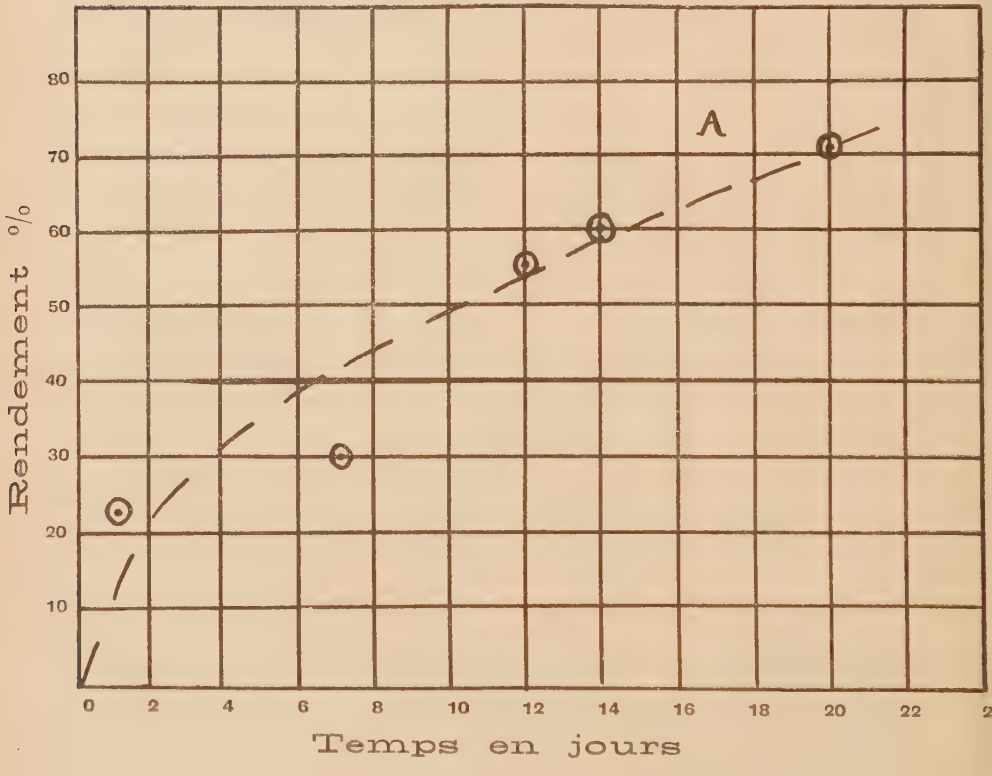

Fig. 2

litre d'eau à laquelle on ajoute 700 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré.

2° 1.000 centimètres cubes d'eau mélangés à 1.000 centimètres cubes d'acide sulfurique, additionnés de 50 grammes de paranitrotoluène finement pulvérisé.

On mélange les deux solutions en agitant bien. Il y a une légère élévation de température. Le liquide devient vert puis brunit vite. On l'abandonne pour un certain temps au bout duquel on le dilue en ajoutant le double de son volume d'eau et on essore. On rejette les eaux-mères. Le produit solide est d'abord entraîné à la vapeur pour être débarrassé du paranitrotoluène non nitré puis, s'il y a lieu, recristallisé dans l'eau.

Nous avons établi une courbe de vitesse d'oxydation, en fonction du temps, du paranitrotoluène par le mélange chromique. D'après cette courbe, on voit que l'oxydation est très active tout au commencement, puis sa vitesse diminue considérablement vers la fin de la réaction (fig. 2.).

C'est ainsi que le premier jour on a un rendement de 23 %, au septième jour, 30 %, le douzième jour, 56 %, le quatorzième jour, 60 %, et le vingtième jour, 71 %. Ce ralentissement tient à ce que la concentration en produit à oxyder et en principe oxydant diminuant, la probabilité de rencontre des molécules se trouve aussi diminuée au fur et à mesure que la réaction s'accomplit.

Nous avons fait des essais d'oxydation en soumettant le mélange à une agitation mécanique par va et vient. Par cette méthode nous avons obtenu après dix heures d'agitation un rendement de 51 %, alors qu'en se reportant à la courbe A, on constate, que dans les mêmes conditions de concentration mais sans agitation, le rendement n'est après dix heures que de 10 % environ. Il en résulte donc que l'agitation augmente considérablement la vitesse d'oxydation ; mais elle augmente en même temps la quantité de l'acide décomposé, de telle façon qu'une agitation de vingt heures a fait disparaître 34 % de paranitrotoluène, en le transformant en acide acétique et oxalique. Finalement, après vingt heures, le rendement était seulement de 47 % au lieu de 51 % après dix heures d'agitation (fig. 3).

On a fait également un essai à l'acide chromique d'après les données de Schlosser et Skraup (35).

Mode opératoire.

Dans un ballon d'un litre, à fond rond, muni d'un réfrigérant ascendant on met 25 grammes de paranitrotoluène et un mélange de 125 grammes d'anhydride chromique, 55 grammes d'acide sulfurique et 225 grammes d'eau. Le tout est chauffé à l'ébullition pendant neuf heures. Au bout de ce temps on laisse refroidir, on dilue avec autant d'eau et on essore l'acide paranitrobenzoïque formé avec le paranitrotoluène non oxydé. Ce mélange d'acide paranitrobenzoïque et de paranitrotoluène est traité par un courant de vapeur pour éliminer le paranitrotoluène.

On a obtenu ainsi 16 grammes d'acide paranitrobenzoïque, ce qui représente un rendement de 52 %.

Comme on le voit, ces rendements sont assez médiocres. La méthode que nous avons définitivement choisie pour préparer l'acide paranitrobenzoïque, est celle de O. Kamm et A. O. Matthews (36).

Nous avons suivi exactement leurs indications. L'opération a été faite dans un ballon de cinq litres muni de deux tubulures

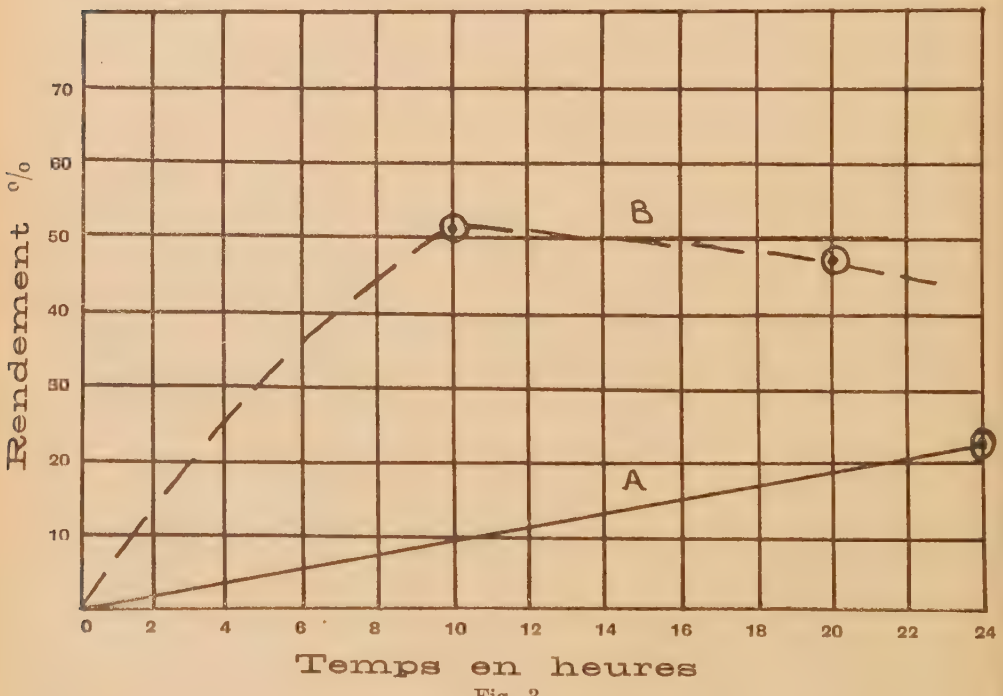

Fig. 3

latérales et d'un agitateur mécanique. Ne disposant pas de hotte au-dessus de notre appareil d'agitation, nous avons ajusté au-dessus de l'une des tubulures latérales un ballon refroidi extérieurement, pour condenser le paranitrotoluène. Ceci a encore l'avantage de permettre la récupération du paranitrotoluène volatilisé au cours de l'opération.

L'autre tubulure est munie d'un tube à brome qui sert pour l'introduction de l'acide sulfurique. Il est préférable d'utiliser pour la filtration de la solution acide un filtre en verre poreux, de préférence au filtre en étoffe préconisé par les auteurs.

Les rendements obtenus correspondaient à ceux indiqués par eux.

Propriétés.

L'acide paranitrobenzoïque cristallise en feuillets dans l'eau bouillante. Cristaux en prismes monocliniques (38).

F : 238° (39), F : 240° (40).

Se sublime en aiguilles facilement solubles dans l'eau (41).

Solubilité :

10 centimètres cubes d'eau à 20°5 dissolvent 0,0042 grammes d'acide.

10 centimètres cubes d'alcool méthylique à 9°6 dissolvent 0,1636 grammes d'acide.

10 centimètres cubes d'alcool éthylique à 90 % à 9°9 dissolvent 0,0903 grammes d'acide.

10 centimètres cubes d'éther à 12°5 dissolvent 0,226 grammes d'acide.

10 centimètres cubes de chloroforme à 10°4 dissolvent 0,0066 grammes d'acide.

10 centimètres cubes d'acétone à 10° dissolvent 0,4553 grammes d'acide.

Difficilement soluble dans le sulfure de carbone et le benzène, insoluble dans la ligroïne (17).

Remarque. — Nous avons déterminé le point de fusion sur un échantillon de produit purifié par recristallisations successives. F : 240°. (déterminé au bloc Maquenne).

CHAPITRE II

PRÉPARATION DES SELS D'ARGENT DES ACIDES ORTHO-MÉTA- ET PARANITROBENZOIQUES

Les sels d'argent des acides nitrobenzoïques sont préparés par double décomposition. On dissout d'une part :

acide nitrobenzoïque 16 gr. 7 (1/10 mol.)

dans le minimum d'ammoniaque concentrée et on chauffe la liqueur au bain-marie jusqu'à disparition complète de l'odeur ammoniacale en rajoutant toujours l'eau évaporée.

D'autre part, on dissout :

nitrate d'argent 17 gr. (1/10 mol.)

dans 50 centimètres cubes d'eau distillée et on mélange les deux solutions. Le nitrobenzoate d'argent précipite. Il est essoré. puis remis deux fois en suspension dans de l'eau distillée pour éliminer complètement le nitrate d'ammonium.

Au cours de ces préparations, nous avons remarqué que la précipitation est différente selon qu'il s'agit de l'ortho, du méta ou du paranitrobenzoate d'argent. Ceci a, comme on verra plus loin, une certaine importance dans la préparation des complexes.

L'orthonitrobenzoate d'argent se présente sous forme d'une poudre dense un peu jaunâtre, qui se rassemble au fond du récipient.

Le précipité de paranitrobenzoate d'argent, est blanc, caillebotté, très volumineux et retient tout le liquide.

Le méta est intermédiaire entre l'ortho et le para, mais se rapproche beaucoup plus du para.

A l'état sec, l'orthonitrobenzoate d'argent est une poudre

cristalline presque impalpable, cependant que le méta et le paranitrobenzoate d'argent se présentent sous la forme d'une masse blanche, grisâtre, très dure.

On a fait des essais de préparation des sels d'argent en mélangeant la solution ammoniacale et la solution argentique à différentes températures :

1° les deux solutions à la température de laboratoire ;

2° la solution de l'acide nitrobenzoïque à la température du bain-marie et celle de nitrate d'argent à la température ambiante.

Le résultat était toujours le même.

Pour que le complexe se forme bien il faut que le sel d'argent soit à un état très divisé. L'orthonitrobenzoate d'argent, grâce à son état pulvérulent peut être utilisé brut après un séchage convenable. Le méta et le paranitrobenzoate d'argent doivent être recristallisés avant l'utilisation dans de l'eau distillée, à raison de 4 à 5 grammes de méta et de 2 grammes de para par litre d'eau. Si on dépasse ces limites on obtient un produit aggloméré qui présente le même inconvénient que le produit primitif.

En recristallisant dans l'eau bouillante le paranitrobenzoate d'argent on a constaté, que par refroidissement il y a un dépôt de deux sortes de cristaux :

1° de petites touffes hémisphériques constituées par de toutes petites aiguilles, sur les parois du cristallisoir.

2° de longues aiguilles soyeuses au milieu du cristallisoir.

On pensait qu'une partie du sel d'argent était décomposé à l'ébullition. Pour le vérifier on a procédé au dosage de l'argent.

Les deux sortes de cristaux soigneusement séparés sont séchés à 100° à poids constant.

Pour doser l'argent, on tare un creuset en porcelaine préalablement calciné puis refroidi sous le vide sulfurique. On pèse un poids quelconque de sel d'argent (environ 0 gr. 5) et l'on calcine avec précaution pour éviter les pertes en produit occasionnées par les projections pouvant avoir lieu par décomposition violente du sel. Le creuset refroidi est pesé. La différence de poids donne directement le poids de l'argent, contenu dans le produit calciné.

Les deux sortes de cristaux nous ont donné le même résultat, correspondant exactement à la teneur en argent calculée.

La différence entre les cristaux provenait, sans doute, d'une

part de l'inégal refroidissement de la solution mère, d'autre part, de la différence de la concentration tout au début et vers la fin de la cristallisation. En effet, on peut diviser en deux étapes distinctes la cristallisation :

1° La grande différence de température entre l'atmosphère ambiante et la solution concentrée provoque un refroidissement énergique de celle-ci, surtout à la surface et sur les parois ; d'où il résulte le dépôt de petits cristaux en touffes à la surface du liquide et surtout sur les parois.

2° Le refroidissement de la solution devient plus lent ; la différence de température n'étant plus aussi grande avec la température ambiante et la concentration étant également diminuée par suite du dépôt des cristaux. Il y a donc commencement d'une cristallisation lente avec formation de gros cristaux au milieu du liquide.

Propriétés.

Orthonitrobenzoate d'argent

$NO^2_{(2)}.C^6H^4.CO_{(1)}.O.Ag$

Cristaux facilement solubles dans l'eau chaude (42).

Métanitrobenzoate d'argent

$NO^2_{(3)}.C^6H^4.CO_{(1)}.O.Ag$

Cristaux en écailles. Assez peu solubles dans l'eau bouillante(43)

Paranitrobenzoate d'argent

$NO^2_{(4)}.C^6H^4.CO_{(1)}.O.Ag$

Aiguilles fines (44), (45). Assez solubles dans l'eau (46). Selon Fischer (44) la solution aqueuse de paranitrobenzoate d'argent se décompose à l'ébullition. Nous avons vérifié que cette décomposition est très faible. Par exemple, après deux heures de chauffage à l'ébullition d'une solution de paranitrobenzoate d'argent, nous avons obtenu lors du refroidissement de cristaux parfaitement incolores, et dont l'analyse a été donnée ci-dessus.

CHAPITRE III

PRÉPARATION DES CHLORURES DES ACIDES NITROBENZOIQUES

---

a) Chlorure d'orthonitrobenzoyle

$NO^2_{(2)}.C^6H^4.CO_{(1)}.Cl$

Méthodes de préparation.

Le chlorure d'acide orthonitrobenzoïque est préparé par chloruration de l'acide orthonitrobenzoïque :

1° par le pentachlorure de phosphore,
2° par le chlorure de thionyle.

1° *Chloruration par le pentachlorure de phosphore.*

Claisen et Schadwell (47) préparent le chlorure d'orthonitrobenzoyle en mélangeant l'acide orthonitrobenzoïque avec une quantité équivalente de pentachlorure de phosphore. L'oxychlorure de phosphore est éliminé par distillation au bain-marie sous pression réduite. Comme résidu il reste le chlorure d'orthonitrobenzoyle qui se décompose lors de la distillation même sous pression réduite.

Mavrojannis (48) a purifié le chlorure d'orthonitrobenzoyle par lavage et cristallisation dans la ligroïne. Il s'exprime ainsi :

« Le chlorure d'orthonitrobenzoyle a été préparé suivant la réaction classique. Il est décrit sous la forme d'une huile rougeâtre, renfermant encore de l'oxychlorure de phosphore, cristallisant seulement à basse température et se décomposant avec explosion à son point d'ébullition, même dans le vide ; il est donc impossible

de le distiller. Pour le purifier, je le débarrasse le plus possible de l'oxychlorure de phosphore en le soumettant à plusieurs chauffes successives, en ayant soin de ne pas dépasser 100° sous une pression de 50 mm. Dans ces conditions, presque tout l'oxychlorure de phosphore distille et il reste un résidu brun qui cristallise lentement. On lave les cristaux à l'éther de pétrole, on essore et l'on reprend par la ligroïne. En chassant cette ligroïne par distillation, on obtient des cristaux incolores qui brunissent un peu à l'air. »

Contrairement à Claisen et à Mavrojannis, Erdmann (49) puis Schröter et Eisleb (50) sont arrivés à purifier le chlorure d'orthonitrobenzoyle par distillation sous une pression très réduite.

2° *Chloruration par le chlorure de thionyle.*

H. Meyer (51) prépare le chlorure d'orthonitrobenzoyle par chauffage de l'acide orthonitrobenzoïque avec un excès de chlorure de thionyle.

Méthodes utilisées.

Nous avons préparé le chlorure d'orthonitrobenzoyle par action du pentachlorure de phosphore sur l'acide orthonitrobenzoïque, en appliquant au chlorure d'orthonitrobenzoyle la méthode de O. Kamm et A.O. Matthews (52) pour la préparation du chlorure de paranitrobenzoyle.

$$NO^2_{(2)}.C^6H^4.CO^2_{(1)}H + PCl^5 \rightarrow NO^2_{(2)}.C^6H^4.CO_{(1)}.Cl + POCl^3 + HCl$$

Mode opératoire.

Dans un ballon à fond rond, d'un litre, on mélange 167 grammes (1 mol.) d'acide orthonitrobenzoïque pur et sec avec 208 grammes (1 mol.) de pentachlorure de phosphore. Le ballon est muni d'un tube en verre surmonté d'un tube à chlorure de calcium.

Il se produit même à froid une réaction vive avec un violent dégagement d'acide chlorhydrique gazeux, qu'on élimine complètement en chauffant pendant deux heures le mélange au bain-marie.

Il reste un liquide jaune, qu'on transvase dans un ballon de

Claisen réuni à un réfrigérant à eau. On distille au bain-marie, sous-pression de 20 à 40 mm. environ, l'oxychlorure de phosphore. On remplace le réfrigérant à eau par un réfrigérant à air et le liquide résiduel est distillé sous une pression maximum de 10 mm. Sous une pression plus élevée le chlorure d'orthonitrobenzoyle se décompose avec explosion.

On obtient 167 à 171 grammes de produit, ce qui représente un rendement de 90 à 92 % de la théorie.

Propriétés.

Le chlorure d'orthonitrobenzoyle est un liquide légèrement jaunâtre, se solidifiant en cristaux bien formés.

F : 20° (49), F : 24-25° (48).
Eb_9 : 148° (50), $Eb_{0,5}$: 105° (49).

Remarque. — L'échantillon que nous avons préparé présentait les constantes physiques suivantes :
F. : 25° (déterminé au bloc Maquenne).
$Eb_{17\text{-}18}$: 167°. Eb_5 : 140-141°.

b) Chlorure de métanitrobenzoyle

$NO^2{}_{(3)}.C^6H^4.CO_{(1)}.Cl$

Méthodes de préparation.

Le chlorure d'acide métanitrobenzoïque est préparé par chloruration de l'acide métanitrobenzoïque.

1° par le pentachlorure de phosphore.
2° par le chlorure de thionyle.

1° *Chloruration par le pentachlorure de phosphore.*

D'après Hugh (53) » le pentachlorure de phosphore réagit à chaud sur l'acide métanitrobenzoïque sec. Après plusieurs rectifications on obtient le chlorure de métanitrobenzoyle pur. Cahours

(54) décrit ce corps comme un liquide. J'ai trouvé que c'est un solide qui forme de gros cristaux transparents. La solidification est empêchée par l'oxychlorure de phosphore. »

2° *Chloruration par le chlorure de thionyle.*
Même technique que pour l'acide orthonitrobenzoïque.

Méthode utilisée

On l'a préparé de la même façon que le chlorure de l'acide orthonitrobenzoïque.

$$NO^2_{(3)}.C^6H^4.CO_{(1)}.OH + PCl^5 \rightarrow NO^2_{(3)}.C^6H^4.CO_{(1)}.Cl + POCl^3 + HCl$$

Mode opératoire.

L'appareil utilisé est le même que pour la préparation du chlorure d'acide orthonitrobenzoïque. Le pentachlorure de phosphore ne réagit pas à froid avec l'acide métanitrobenzoïque. Pour amorcer la réaction, il faut chauffer au bain-marie. L'oxychlorure de phosphore est éliminé sous la pression ordinaire au bain d'huile. Le chlorure d'acide métanitrobenzoïque est plus stable que celui de l'acide orthonitrobenzoïque et sa distillation ne nécessite pas un vide aussi poussé. Nous l'avons distillé sous 22 mm., il passe à 162°. Le rendement des opérations est compris entre 80 et 90 %.

Propriétés.

Le chlorure de métanitrobenzoyle se présente sous forme de magnifiques cristaux.
F : 35° (51) (53) (55), F : 33-34° (56).
Eb : 275-278° (53), $Eb_{50\text{-}55}$: 183-184° (56), Eb_{18} : 154-155° (55).
Très facilement soluble dans l'éther (53).

Remarque. — Notre échantillon présentait les constantes suivantes F : 35° (déterminé au bloc Maquenne). Eb_{20} : 162°.

c) Chlorure de paranitrobenzoyle

$NO^2_{(4)}.C^6H^4.CO_{(1)}.Cl$

Méthodes de préparation.

Le chlorure d'acide paranitrobenzoïque est préparé par chloruration de l'acide paranitrobenzoïque :

1° par le pentachlorure de phosphore,
2° par le chlorure de thionyle seul,
3° par le chlorure de thionyle en présence de pyridine.

1° *Chloruration par le pentachlorure de phosphore.*

Gevekoht (57) chauffe une quantité équivalente d'acide paranitrobenzoïque et de pentachlorure de phosphore. L'oxychlorure de phosphore est chassé au bain-marie sous pression réduite. Le résidu constitué par du chlorure de paranitrobenzoyle est distillé sous 105 mm., à 202-205°. Le distillat se solidifie. Recristallisé dans la ligroïne il forme des aiguilles.

R. Adams et R. L. Jenkins (52) préparent également le chlorure de paranitrobenzoyle à partir de l'acide paranitrobenzoïque et du pentachlorure de phosphore, d'après la réaction :

$$NO^2_{(4)}.C^6H^4.CO_{(1)}.OH + PCl^5 \rightarrow NO^2_{(4)}.C^6H^4.CO_{(1)}.Cl + POCl^3 + HCl$$

Ils proposent le mode opératoire suivant :

« Dans un ballon à fond rond, de trois litres, mélanger 501 grammes (3 mol.) d'acide paranitrobenzoïque pur et 625 grammes (3 mol.) de pentachlorure de phosphore brut. Le ballon est muni d'un tube à chlorure de calcium, prolongé par un tube aboutissant à la surface de l'eau (contenue dans un vase) et où sera absorbé l'acide chlorhydrique formé pendant la réaction. Chauffer le ballon au bain-marie, en secouant de temps à autre jusqu'à ce que la réaction s'amorce (15 à 40 minutes). Il y a un violent dégagement d'acide chlorhydrique gazeux ; continuer le chauffage jusqu'à ce que la réaction soit terminée (15 à 30 minutes après le

début de la réaction). Il se forme un liquide homogène jaune clair. »

« Transvaser le mélange réactionnel dans un ballon de Claisen muni d'un réfrigérant à eau et chasser l'oxychlorure de phosphore à la pression ordinaire, en élevant graduellement la température du bain d'huile, jusqu'à 200-220°. Le réfrigérant à eau est alors remplacé par un court réfrigérant à air et le liquide résiduel est distillé sous pression réduite. Une petite quantité d'oxychlorure de phosphore passe tout d'abord ; on change le ballon récepteur et élève la température rapidement jusqu'au point d'ébullition du chlorure de paranitrobenzoyle ; 197° sous 73 mm., (155° sous 20 mm.). Durant la distillation la température du bain d'huile doit être maintenue entre 230 et 250° (ou entre 210 et 215° si l'on distille sous 20 mm.). Rendement : 500-534 grammes (90 à 96 % de la quantité théorique). Le distillat se solidifie en une masse cristalline jaune ; F : 71°. On peut faire recristalliser ce chlorure dans la ligroïne ou le tétrachlorure de carbone, d'où il se sépare sous forme de fines aiguilles jaunes fondant à 73°. »

Remarques de R. Adams et R. L. Jenkins (52) sur la préparation du chlorure de paranitrobenzoyle.

« Le rendement en chlorure de paranitrobenzoyle dépend, en grande partie, de la qualité des réactifs employés. Avec un pentachlorure de phosphore impur et un acide paranitrobenzoïque pur, on obtient un rendement de 70 à 80 % ; avec du pentachlorure de phosphore pur et un acide paranitrobenzoïque moins pur on obtient un rendement de 85 à 90 %. Si aucun des réactifs n'est pur, les rendements peuvent tomber jusqu'à 40-50 %. Dans tous ces cas, la coloration du mélange réactionnel initial varie du jaune foncé au noir. »

Ils recommandent l'utilisation du bain d'huile au lieu du feu nu.

« Lors de la distillation sous pression réduite le chauffage à feu nu du mélange réactionnel pourrait provoquer une surchauffe suivie de la décomposition, quelquefois violente, du chlorure de paranitrobenzoyle. »

2° *Chloruration par le chlorure de thionyle.*

J. Kenyon (58) prépare le chlorure de paranitrobenzoyle en chauffant à reflux l'acide paranitrobenzoïque en présence d'un excès de chlorure de thionyle. On distille le chlorure de paranitrobenzoyle sous pression réduite, après avoir éliminé à la pression ordinaire l'excès de chlorure de thionyle.

3° *Chloruration par le chlorure de thionyle en présence de pyridine.*

P. Carré et D. Liebermann (59) effectuent la chloruration de l'acide paranitrobenzoïque par le chlorure de thionyle en présence de la pyridine :

$$NO^2_{(4)}.C^6H^4.CO^2_{(1)}.H + SOCl^2 + C^5H^5N \rightarrow NO^2_{(4)}.C^6H^4.CO_{(1)}.Cl + SO^2 + HCl, C^5H^5N$$

Ils opèrent de la façon suivante :

» On met en suspension dans 50 centimètres cubes d'éther anhydre 16 grammes 7 d'acide paranitrobenzoïque finement divisé, on ajoute 8 grammes de pyridine, (soit 1 molécule pour 1 molécule d'acide) et ensuite, par petites portions 12 grammes de chlorure de thionyle préalablement dissous dans 20 centimètres cubes d'éther. L'acide paranitrobenzoïque disparaît et il se forme un précipité de chlorhydrate de pyridine ; dès que l'addition du chlorure de thionyle est terminée, on ajoute un peu d'éther chlorhydrique afin d'assurer une précipitation totale de la pyridine; on essore le chlorhydrate de pyridine ; après distillation de la solution éthérée il reste le chlorure de paranitrobenzoyle qui cristallise. »

Méthodes utilisées.

Nous avons essayé la méthode de Carré et Liebermann (59)

Mode opératoire.

Un ballon de 250 centimètres cubes, à fond rond, est muni d'un tube à brome. Le bouchon qui fixe le tube à brome est entaillé pour permettre le dégagement du gaz sulfureux. Dans le ballon on

place l'acide paranitrobenzoïque, l'éther et la pyridine. Par le tube à brome on ajoute par petites portions le mélange de chlorure de thionyle et d'éther.

Cette méthode a un inconvénient : le chlorhydrate de pyridine en précipitant enrobe une partie de l'acide paranitrobenzoïque qui, ainsi protégé, n'est pas attaqué par le chlorure de thionyle.

Nous avons préféré la méthode au pentachlorure de phosphore, d'après R. Adams et R. L. Jenkins (52). Nous avons suivi exactement leurs indications.

En utilisant le pentachlorure de phosphore, « *PURIFIÉ* » Poulenc, on a obtenu en moyenne un rendement de 93 % en chlorure de paranitrobenzoyle.

Pour les benzoylations le chlorure de paranitrobenzoyle obtenu par distillation est suffisamment pur et n'a pas besoin d'être recristallisé.

Propriétés.

Le chlorure de paranitrobenzoyle se présente sous forme d'aiguilles (de ligroïne).

F : 75° (57).
Eb_{105} : 202-205° (57), Eb_{73} : 197°, Eb_{20} : 155° (52),
Eb_{15} : 150-152° (60).

Remarque. — L'échantillon préparé par nous présentait les constantes physiques suivantes :

F : 75° (déterminé au bloc Maquenne). Eb_{21} : 157°.

CHAPITRE IV

PRÉPARATION DES CARBURES ÉTHYLÉNIQUES C^nH^{2n}

---

a) **Ethylène** $CH^2 : CH^2$

On l'a préparé suivant les indications de SENDERENS (61), en déshydratant l'alcool éthylique par l'acide sulfurique concentré en présence de sulfate d'aluminium anhydre : 33 centimètres cubes d'éthanol à 95° sont mélangés à 66 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré. Pour 100 centimètres cubes de ce mélange on utilise 5 grammes de sulfate d'aluminium anhydre.

Mode opératoire.

Un ballon de 500 centimètres cubes en pyrex est muni d'un bouchon en liège percé de trois trous. Dans le premier on fixe un thermomètre de façon que le réservoir soit à 0 centimètre 5 du fond du ballon. Le deuxième sert de passage à un simple tube de verre d'un mètre de long, aboutissant au fond du ballon et servant de tube de sûreté. La hauteur du liquide dans ce tube, indiquant la pression dans l'appareil, sert à vérifier la libre circulation des gaz. Dans le troisième trou on fixe le tube de dégagement.

Dans le ballon on met 100 centimètres cubes d'un mélange de 1 volume d'alcool éthylique et de 2 volumes d'acide sulfurique et 5 grammes de sulfate d'alumine anhydre. On chauffe doucement à 150° ; l'éthylène se dégage.

Pour pouvoir réagir avec les complexes iodoargentonitrobenzoïques le gaz doit être parfaitement sec. A cet effet nous avons essayé plusieurs systèmes de sèchage.

L'ensemble suivant nous a donné entière satisfaction.

Le gaz passe d'abord dans un premier laveur à acide sulfurique, qui retient l'éther, puis dans un second contenant de la potasse à 30 %, destiné à absorber les gaz carbonique et sulfureux, et dans un troisième à acide sulfurique concentré. Le gaz traverse ensuite deux tubes de 25 centimètres de long remplis de potasse en pastilles, puis une tour à chlorure de calcium et enfin une tour remplie d'anhydride phosphorique supporté par du coton de verre.

Ainsi desséché, le gaz entre en contact avec le complexe par un dispositif spécial décrit plus loin.

b) **Propylène** $CH^2 : CH . CH^3$

On l'a préparé par déshydratation de l'alcool propylique en présence de sulfate d'alumine anhydre, d'après Senderens (61).

Un mélange de 100 centimètres cubes d'alcool propylique et de 75 centimètres cubes d'acide sulfurique additionné de 10 grammes de sulfate d'alumine, dégage du propylène dès la température de 100°.

Mode opératoire.

Pour la préparation du propylène on a utilisé le même appareil que pour l'éthylène. Le mélange d'acide sulfurique et d'alcool propylique additionné de sulfate d'alumine est placé dans le ballon. On chauffe. Le gaz dégagé est lavé dans l'eau, dans la potasse à 30 %, puis dans l'acide sulfurique. On utilise toujours le même acide pour éviter les pertes assez considérables dues à l'absorption du gaz par l'acide sulfurique. (1 gramme d'acide sulfurique absolu et pur dissout 470 centimètres cubes de propène à 18° par formation de $[(CH^3)^2 CH]^2 SO^4$ (62).

Le gaz est séché ensuite de la même façon que l'éthylène par passage dans deux tubes à potasse en pastilles, une tour garnie de chlorure de calcium et une autre d'anhyride phosphorique.

CHAPITRE V

PRÉPARATION DU BUTÈNE-1 OL-4, OU ALLYLCARBINOL

$CH^2 : CH . CH^2 . CH^2 OH$

L'allylcarbinol a été préparé pour la première fois par Wagner et Ginsberg (63) par action du zinc et de l'iodure d'allyle sur le trioxyméthylène avec un rendement insignifiant. Pariselle (64) a le premier réalisé la réaction dans l'éther et a substitué à l'iodure d'allyle le bromure. Le rendement de ses opérations était compris entre 18 et 25 % de produit pur. Grischkevitsch et Trochimovski (65) indiquent un rendement de 40 % en produit brut. Cette augmentation du rendement est dûe aux méthodes d'extraction plus poussées.

En opérant d'après les indications de Grischkevitsch et Trochimovski, les rendements se sont montrés bien inférieurs à celui indiqué par eux.

Nous avons modifié l'opération en nous inspirant du raisonnement suivant :

La réaction normale pour l'obtention de l'allylcarbinol est la suivante :

$$CH^2 : CH . CH^2 . Mg\,Br + HCHO \rightarrow H . CH \begin{cases} O . Mg\,Br \\ CH^2 . CH : CH^2 \end{cases}$$

$$H.CH\begin{cases} O.MgBr \\ CH^2.CH:CH^2 \end{cases} + HOH \longrightarrow$$

$$CH^2 : CH.CH^2.CH^2.OH + MgBr(OH)$$

Mais malheureusement il y a encore deux réactions secondaires, signalées par Pariselle, et qui se produisent presque en même temps.

1° Formation de biallyle par action du magnésium sur le bromure d'allyle sans intervention du trioxyméthylène :

$$2(CH^2 : CH.CH^2Br) + Mg \longrightarrow CH^2 : CH.CH^2.CH^2.CH : CH^2 + MgBr^2$$

2° Formation du formal de l'allylcarbinol résultant de l'action du trioxyméthylène sur cet alcool :

$$2(CH^2 : CH.CH^2.CH^2.OH) + HCHO \longrightarrow CH^2(O.CH^2.CH^2.CH : CH^2)^2 + H^2O$$

Le rendement en allylcarbinol est donc limité par ces deux réactions secondaires. Il s'agissait donc, de réduire au minimum le rendement de ces deux réactions. La question est la suivante : ne pas laisser en présence du magnésium et du bromure d'allyle sans trioxyméthylène, ni du butène -1 ol-4 en présence de trioxyméthylène.

Expérimentalement on a résolu le problème de la façon suivante : préparer le bromure d'allyle magnésium en présence de la quantité nécessaire de formol gazeux.

Mode opératoire.

Nous avons opéré dans un ballon de trois litres à deux tubulures latérales muni d'un agitateur mécanique. L'une des tubulures est reliée à un réfrigérant ascendant et l'autre est munie d'un bou-

chon en liège à deux trous. Dans l'un des trous on fixe un tube à brome pour l'introduction du bromure d'allyle, dans l'autre, on ajuste un tube en T pour le dégagement gazeux. L'extrémité du tube en T qui entre dans le ballon arrive à la surface de l'éther. A l'extrémité opposée du tube en T on adapte un bouchon muni d'un fil métallique de gros diamètre servant le cas échéant à déboucher l'orifice de dégagement.

Le formol gazeux obtenu par dépolymérisation du trioxyméthylène sous l'action de la chaleur, se repolymérise facilement à froid à une certaine concentration. On l'a donc, suivant les indications de Brochet (66), dilué dans un gaz inerte. On empêche ainsi la repolymérisation et par suite l'obstruction des conduits.

Le trioxyméthylène en poudre bien sèche est chauffé au bain d'huile vers 150° dans un ballon à distiller. Par le tube latéral de ce ballon on fait entrer un courant d'azote désséché. L'ouverture du ballon est munie d'un tube de verre communiquant par un tube de caoutchouc avec le tube en T.

Dans le ballon à agitateur mécanique on place 72 grammes (3 mol.) de magnésium en tournure et 750 centimètres cubes d'éther anhydre. On ajoute goutte à goutte 360 grammes (3 mol.) de bromure d'allyle et en même temps on introduit 90 grammes (3 mol.) de formol dans un courant gazeux. L'écoulement du bromure d'allyle est réglé par rapport au courant de trioxyméthylène.

Après l'addition du bromure d'allyle, on chauffe pendant une heure à l'ébullition de l'éther. Le lendemain on décompose le magnésien en le versant dans l'acide sulfurique dilué et en refroidissant dans l'eau glacée.

L'éther étant décanté, la solution aqueuse est soumise à un entraînement par la vapeur d'eau pour récupérer l'allylcarbinol dissous, qui est entraînable. On relargue le produit d'entraînement par la potasse et on épuise à l'éther à plusieurs reprises. Les solutions éthérées réunies sont séchées sur la potasse fondue. L'éther est distillé dans une colonne Robert de 50 centimètres de long et le résidu est fractionné.

Nous avons obtenu 80 grammes de produit brut passant entre 108-118°, donc environ 40 % du rendement théorique. C'est le rendement indiqué par Grischkevitsch et Trochimovski, mais que nous n'avons pas pu obtenir en opérant selon leurs indication.

Cette méthode est susceptible d'améliorations en réglant l'addition des réactifs. Nous n'avons pu nous en occuper, la préparation du butène -1 ol-4 n'étant qu'un à côté de ce travail.

L'allylcarbinol est purifié par distillation sur de la baryte. On recueille la fraction passant de 112°5 à 113°5.

Propriétés.

L'allylcarbinol est un liquide incolore dont l'odeur n'est pas désagréable mais qui irrite les muqueuses. Il se dissout dans l'eau, mais ne lui est pas miscible en toutes proportions (64).

Eb_{748} : 113°5(63), Eb_{755} : 112°5-113°5 (65), Eb : 112-114° (67). $D_0^{17°}$:0,848(64), D°:0,8635, $D_0^{18°5}$:0,8484(67), $D_4^{17°5}$:0,8379(65). $n_D^{17°5}$: 1,4146 (65), $n_D^{17°}$: 1,421 (64).

Remarque. — L'échantillon que nous avons préparé présentait les constantes physiques suivantes :

Eb : 112°5-113°5. $n_D^{19°}$: 1,4210.

Préparation du bromure d'allyle

$CH^2 : CH . CH^2 . Br$

Le bromure d'allyle se prépare par bromuration de l'alcool allylique :

1° par le tribromure de phosphore,
2° par le bromure de potassium et l'acide sulfurique,
3° par l'acide bromhydrique.

Méthodes de préparation.

1° *Bromuration par le tribromure de phosphore.*

Tollens (68) opère de la façon suivante : on laisse tomber goutte à goutte dans l'alcool allylique un petit excès de tribromure de phosphore. Il se produit une réaction vive avec un dégagement notable d'acide bromhydrique. Le bromure formé est séparé par distillation.

2° *Bromuration par le bromure de potassium et l'acide sulfurique.*

Grosheintz (69) ajoute à du bromure de potassium de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau et chauffe le mélange dans un simple appareil distillatoire. Quand l'acide bromhydrique commence à se dégager on fait tomber goutte à goutte de l'alcool allylique.

Le bromure distille avec la vapeur d'eau. Il suffit alors de le laver à l'eau alcalinisée pour enlever les traces d'acide sulfurique entraîné et de sécher sur du chlorure de calcium. La préparation est très rapide et le rendement satisfaisant.

3° *Bromuration par l'acide bromhydrique.*

a) par l'acide bromhydrique gazeux.

Jacobi et Merling (70) conseillent de faire passer dans l'alcool allylique refroidi, un courant d'acide bromhydrique gazeux jusqu'à saturation. Il y a séparation du bromure d'allyle sous la forme d'une huile jaunâtre dont la quantité augmente, lentement à froid et rapidement à chaud. Quelques heures de chauffage au reflux complètent la réaction.

Le bromure d'allyle est purifié par lavage avec une lessive de soude diluée puis avec de l'eau. Il est rectifié après séchage sur du chlorure de calcium.

b) par l'acide bromhydrique en solution aqueuse.

O. Kamm et C. S. Marwel (71) utilisent un mélange de 1 kilo (5,9 mol.) d'une solution d'acide bromhydrique à 48 % et 300 grammes d'acide sulfurique concentré additionné de 233 grammes (4 mol.) d'alcool allylique pur. On ajoute graduellement 300 grammes d'acide sulfurique concentré, et on distille le bromure formé. Le rendement est de 92-96 % de la quantité théorique.

Méthodes utilisées.

Nous l'avons préparé d'après les indications de O. Kamm et C. S. Marwel (71). La réaction est la suivante :

$$CH^2 : CH . CH^2 OH + H Br \longrightarrow CH^2 : CH . CH^2Br + H^2O$$

Mode opératoire.

Dans un ballon à fond rond de trois litres, on prépare une solution d'acide bromhydrique par action de l'anhydride sulfureux sur 480 grammes (150 cc., 5 3 mol.) de brome en présence de 510 grammes d'eau glacée. On ajoute 233 grammes (4 mol.) d'alcool allylique pur. On adapte au ballon de trois litres un agitateur mécanique, une ampoule à brome et un bon réfrigérant descendant. On agite et on ajoute dans la solution lentement et par l'ampoule à brome 300 grammes (162 cc.) d'acide sulfurique concentré et on chauffe. La totalité du bromure d'allyle distille entre une demi-heure et une heure.

Ce produit brut est lavé avec une solution diluée de carbonate de sodium, séché sur du chlorure de calcium et distillé. Le rendement en bromure d'allyle brut (passant entre 69 et 72°) a varié de 92 à 95 % de la quantité théorique.

Propriétés.

Le bromure d'allyle est un liquide incolore d'odeur irritante.

$Eb_{753^{\circ}3}$: 70-71°.
D° : 1,461, $D^{15^{\circ}}$: 1,436 (68), $D_0^{15^{\circ}7}$: 1,4336(72), D_4^{20} : 1,3980.
n_α^{20} : 1,46166, n_Δ^{20} : 1,46545, n_γ^{20} : 1,48297 (73).

Remarque. — L'échantillon préparé par nous présentait les constantes physiques suivantes :

Eb : 71°. $n_D^{26^{\circ}1}$: 1.4664.

CHAPITRE VI

BENZOYLATION DES ALCOOLS

La benzoylation des alcools est faite par la méthode Schotten-Baumann (74) modifiée par Einhorn (75). Cette méthode consiste à ajouter une molécule d'alcool à une molécule de chlorure d'acide en présence de pyridine.

Mode opératoire.

L'alcool est placé dans un ballon à fond rond avec une quantité équivalente de pyridine. A l'aide d'une ampoule à brome on verse goutte à goutte une quantité équivalente de chlorure de benzoyle. La pyridine joue le rôle de fixateur de l'acide chlorhydrique formé dans la réaction :

$$CH^2 : CH.CH^2OH + R.CO.Cl \longrightarrow R.CO.O.CH^2.CH : CH^2 + HCl$$

$$ClH + C^5H^5N \longrightarrow C^5H^5N,HCl$$

La pyridine doit être anhydre, sinon son chlohydrate ne cristallise pas et reste en solution, d'autre part la réaction est moins vive et reste incomplète.

L'addition du chlorure d'acide est faite lentement et en agitant. La réaction est très fortement exothermique. Dans le mélange clair et limpide au début apparaissent des cristaux de chlorhydrate de pyridine.

Après 24 heures de contact, on ajoute 1.000 centimètres cubes d'eau et une quantité égale d'éther. L'eau dissout la pyridine dont il subsiste des traces, ainsi que le chlorhydrate de pyridine et décom-

pose lentement le chlorure d'acide qui n'aurait pas réagi. L'éther enlève l'éther benzoïque.

On décante la solution éthérée qu'on lave une ou deux fois avec une solution de bicarbonate de sodium à 5 %. On sèche sur du sulfate de sodium, on chasse l'éther puis on distille le benzoate sous pression réduite. Par cette méthode nous avons préparé un certain nombre d'éthers dont plusieurs inconnus.

a) Ethers benzoïque et nitrobenzoïques de l'alcool allylique ou propénol

1° *Benzoate d'allyle.*

$C^6H^5 . CO . O . CH^2 . CH : CH^2$

Déjà préparé par Zinin (76) à partir du benzoate d'argent et de l'iodure d'allyle et par Berthelot de Luca (77) à partir de chlorure de benzoyle et de l'alcool allylique.

C'est un liquide incolore.

Eb : 228° (78), Eb : 230° (77), Eb : 242° (76), $Eb_{768^{\circ}2}$: 230° (79), Eb_{13} : 109° (80).

D_4^4 : 1,0671, D_{15}^{15} : 1,0578, D_{25}^{25} : 1,0511 (81).

Il est soluble dans l'alcool ordinaire, l'alcool méthylique et l'éther, insoluble dans l'eau.

2° *Orthonitrobenzoate d'allyle.*

$NO^2{}_{(2)} . C^6H^4 . CO_{(1)} . O . CH^2 . CH : CH^2$

Liquide légèrement jaunâtre.

Eb_{10} : 167,5 — 169°, Eb_5 : 155°. $n_o{}^{27^{\circ}4}$: 1,5320.

Soluble dans les solvants organiques.

Calculé pour $C^{10}H^9O^4N$: N % : 6,76,

Trouvé : N % : 6,92.

3° *Métanitrobenzoate d'allyle.*

$NO^2{}_{(3)} . C^6H^4 . CO_{(1)} . O . CH^2 . CH : CH^2$

Liquide jaunâtre se solidifiant en jolies aiguilles très longues.

F : 20°5.
Eb_{10} : 169-170°.
$n_D^{27°6}$: 1,5420.
Soluble dans les solvants organiques.

Calculé pour $C^{10}H^9O^4N$: N % : 6,76,
Trouvé : N % : 6,76.

4° *Paranitrobenzoate d'allyle.*

$NO^2_{(4)} . C^6H^4 . CO_{(1)} . O . CH^2 . CH : CH^2$

Déjà préparé par J. Meisenheimer (82). Cristaux jaunâtres F : 28° (82).
Eb_6 : 139-140°. Soluble dans les solvants organiques.

b) Ethers benzoïque et nitrobenzoïques de l'allylcarbinol ou butène-1 ol-4

1° *Ether benzoïque du butène-1 ol-4.*

$C^6H^5 . CO . O . CH^2 . CH^2 . CH : CH^2$

C'est un liquide très réfringent.
Eb_{16} : 120°.
$n_D^{18°5}$: 1,5131.

Indice de saponification. On porte à l'ébullition pendant 4 heures 0,4537 grammes d'éther benzoïque avec 50 centimètres cubes de baryte titrée et 25 centimètres cubes d'alcool (100 centimètres cubes de baryte titrée correspondant à 9,494 centimètres cubes d'acide chlorhydrique normal). Le titrage de l'alcalinité restante nécessite 21,47 centimètres cubes d'acide chlorhydrique normal.

Poids moléculaire calculé : 176,
Poids moléculaire trouvé : 174,2.

2° *Ether orthonitrobenzoïque du butène-*I *ol-*4.

$NO^2_{(2)} . C^6H^4 . CO_{(1)} . O . CH^2 . CH^2 . CH : CH^2$

Liquide faiblement jaunâtre.
Eb_5 : 157-158°
$n_D^{26°7}$: 1.5258.
Calculé pour $C^{11}H^{11}O^4N$: N % : 6,33,
Trouvé : N % : 6,38.

3° *Ether métanitrobenzoïque du butène-I ol-*4.

$NO^2_{(3)} . C^6H^4 . CO_{(1)} . O . CH^2 . CH^2 . CH : CH^2$

Liquide jaune.
Eb_6 : 160°5.
$N_D^{27°}$: 1.5328.
On n'a pu le solidifier même en refroidissant à —70° pendant 15 heures.
Calculé pour $C^{11}H^{11}O^4N$: N % : 6,33,
Trouvé : N % : 6,51.

4° *Ether paranitrobenzoïque du butène-I ol-*4.

$NO^2_{(4)} . C^6H^4 . CO_{(1)} . O . CH^2 . CH^2 . CH : CH^2$

Liquide dense jaunâtre.
Eb_{10} : 174°.
$n_D^{27°2}$: 1.5356.
Calculé pour $C^{11}H^{11}O^4N$: N % : 6,33,
Trouvé : N % : 6,41.

c) Ethers benzoïque et nitrobenzoïques de l'alcool cinnamique ou phényl-3 propène-2 ol-1

1° *Ether benzoïque du phényl-*3 *propène-*2 *ol-*1.

$C^6H^5 . CO . O . CH^2 . CH : CH . C^6H^5$

Déjà préparé par R. Gimel (83) par la même méthode. Recristallisé dans l'alcool méthylique F : 41°. Il se présente sous forme

de cristaux blancs en aiguilles, solubles dans l'éther et dans les autres solvants organiques usuels.

2° *Ether orthonitrobenzoïque du phényl-3 propène-2 ol-1.*

$NO^2_{(2)} . C^6H^4 . CO_{(1)} . O . CH^2 . CH : CH . C^6H^5$

Par recristallisation dans l'alcool méthylique on obtient de gros cristaux F : 63°. Peu soluble dans l'éther, soluble dans les autres solvants organiques usuels.

Calculé pour $C^{16}H^{14}O^4N$: N % : 4,94,
Trouvé : N % : 4,96.

3° *Ether métanitrobenzoïque du phényl-3 propène-2 ol-1.*

$NO^2_{(3)} . C^6H^4 . CO_{(1)} . O . CH^2 . CH : CH . C^6H^5$

Recristallisé dans l'alcool il se présente sous forme de gros cristaux F : 59°. Peu soluble dans l'éther, soluble dans les autres solvants organiques usuels.

Calculé pour $C^{16}H^{14}O^4N$: N % : 4,94,
Trouvé : N % : 4,94.

4° *Ether paranitrobenzoïque du phényl-3 propène-2 ol-1.*

$NO^2_{(4)} . C^6H^4 . CO_{(1)} . O . CH^2 . CH : CH . C^6H^5$

Par recristallisation dans l'alcool on obtient des crsitaux légèrement jaunâtres, F : 75°. Peu soluble dans l'éther, soluble dans les autres solvants organiques usuels.

Calculé pour $C^{16}H^{14}O^4N$: N % : 4,94,
Trouvé : N % : 4,95.

DEUXIÈME PARTIE

LES COMPLEXES IODOARGENTONITROBENZOIQUES

CHAPITRE PREMIER

SUR LES COMPLEXES EN GÉNÉRAL

a) Préparation des complexes

Les complexes iodoargentonitrobenzoïques sont préparés par action d'une solution benzénique d'iode sur les nitrobenzoates d'argent secs en suspension dans le benzène :

$$2NO^2.C^6H^4.CO^2Ag + I^2 \longrightarrow [(NO^2.C^6H^4.CO^2)^2AgI] + IAg$$

La réalisation pratique consiste à ajouter deux atomes grammes d'iode à deux molécules grammes de nitrobenzoate d'argent en suspension dans le benzène (200—250 centimètres cubes de benzène pour 1/10 de molécule gramme de sel d'argent).

Le benzène utilisé est séché pendant trois à quatre jours sur du sodium.

L'iode bisublimé est conservé avant l'emploi pendant une semaine dans le vide sulfurique.

Les sels d'argent sont séchés à l'étuve pendant une heure à 100° puis refroidis dans le vide sulfurique.

Si les sels d'argent sont convenables tout l'iode doit être absorbé.

Pour la préparation du complexe ortho il suffit d'environ un quart d'heure d'agitation, pour le méta une demi-heure à trois quarts d'heure et pour le para environ une heure.

Il arrive qu'une partie de l'iode reste en dissolution dans le benzène sans réagir, même après plusieurs heures d'agitation. Cela provient de la grosseur des grains du sel d'argent. En effet, lorsque le sel d'argent (insoluble) et l'iode (soluble) sont introduits dans

le benzène les petits cristaux de sel d'argent se recouvrent d'une couche d'iodure d'argent. Cette couche, qui forme en quelque sorte une gaine protectrice, empêche l'iode libre de réagir avec le sel d'argent ainsi emprisonné.

La présence d'iode libre a l'inconvénient de former du diiodure avec le composé éthylénique.

Pour éviter la formation du diiodure il faut que les sels d'argent soient à l'état très divisé, comme nous l'avons indiqué lors de leur préparation.

Il est préférable d'ajouter les réactifs dans l'ordre suivant : nitrobenzoate d'argent (2 mol. gr. plus 1/100 mol. gr.), benzène, (q. s.), iode (2 atomes gr.), carbure éthylénique (1 mol. gr. moins 1/100 mol. gr.).

b) **Séparation des produits de la réaction**

Une des difficultés de la méthode réside dans la séparation du nitrobenzoate des produits auxquels il est mélangé : benzène, iodure d'argent, avec de petites quantités d'iode libre, d'acide nitrobenzoïque et de complexe.

Si le nitrobenzoate obtenu est soluble dans le benzène à froid. il n'y a aucune difficulté pour la séparation. La solution benzénique est filtrée pour éliminer l'iodure d'argent, puis lavée successivement par un peu de bisulfite de soude (150 centimètres cubes de bisulfite à 36° Bé., dans 500 centimètres cubes d'eau) pour éliminer l'iode, puis au bicarbonate de sodium (à 10 %) qui enlève l'acide nitrobenzoïque, enfin au cyanure de potassium (32 gr., dans 1.000 centimètres cubes d'eau) qui dissout les parcelles d'iodure d'argent et le complexe n'ayant pas réagi.

Après décantation des solutions aqueuses la solution benzénique est desséchée et distillée jusqu'à un résidu de 30-40 centimètres cubes, qui, versé dans un cristallisoir laisse déposer des cristaux.

Mais le cas de l'insolubilité du nitrobenzoate dans le benzène à froid se présente assez souvent. Alors on filtre à chaud l'iodure d'argent. La solution laisse déposer des cristaux qui, après décantation de la solution mère, sont lavés avec du bicarbonate de sodium et avec du cyanure de potassium. Séchés, les cristaux sont purifiés par recristallisation dans les solvants convenables.

Dans le cas ou le nitrobenzoate est insoluble même à chaud dans le benzène, il se trouve mélangé à l'iodure d'argent. On épuise alors ce dernier après filtration du benzène, par des solvants convenables ; mais il est préférable de laver l'iodure d'argent finement pulvérisé par une solution concentrée et légèrement tiède de cyanure de potassium, qui laisse le nitrobenzoate comme résidu.

c) Différences entre les complexes

Il n'y a pas lieu de signaler de différence dans les propriétés chimiques des complexes isomères.

Mais en ce qui concerne leurs propriétés physiques il y a une différence, d'une part entre le complexe ortho et d'autre part entre les complexes méta et para ; c'est leur solubilité dans le benzène à froid. Le complexe ortho y est très soluble, cependant les complexes méta et para sont insolubles.

Pour déterminer la solubilité du complexe nous avons opéré de la façon suivante : dans un petit ballon on prépare le complexe à l'aide de 1 gramme 71 (1/160 mol.) de sel d'argent, de 0 gramme 77 (1/160 mol.) d'iode et de 25 centimètres cubes de benzène.

La préparation du complexe étant terminée on filtre rapidement sur un entonnoir de Buchner. On recueille le filtrat dans une fiole tarée, on chasse le benzène et on pèse le résidu. On obtient ainsi le poids du complexe soluble.

Le complexe méta et para sont insolubles. Le complexe ortho est complètement soluble puisque on trouvait en solution 1,45 gramme de complexe (juste 1/320 de mol.).

A chaud, par suite de la décomposition relativement rapide des complexes, il n'y a pas moyen de faire les déterminations de solubilité. Toutefois, d'après nos expériences, nous pouvons affirmer que la solubilité du méta augmente beaucoup plus avec la température que celle du complexe para.

Il y a lieu de signaler une autre différence, dans la vitesse de formation des complexes ; elle est relative au temps nécessaire aux nitrobenzoates d'argent pour absorber l'iode. Comme la solubilité, cette vitesse croît en passant de l'isomère para à l'isomère ortho.

Si l'on tient compte des différences entre l'état de division des nitrobenzoates d'argent, signalée lors de leur préparation et de la

solubilité des différents complexes dans le benzène à froid, cette inégalité dans la vitesse d'absorption de l'iode s'explique.

Dans le cas de l'ortho, d'une part, le sel d'argent se présente en une poudre impalpable ; donc la surface libre ou active est énorme ; d'autre part, la solubilité du complexe l'empêche d'enrober le sel d'argent n'ayant pas réagi.

L'état aggloméré des méta et paranitrobenzoates d'argent, ainsi que l'insolubilité des complexes ralentissent au contraire la formation des complexes méta et para.

CHAPITRE II

ACTION DES COMPLEXES SUR LES CARBURES DE LA SÉRIE C^nH^{2n}

Généralités.

Les complexes iodoargentonitrobenzoïques réagissent très facilement avec les carbures de la série C^nH^{2n}. Avec les premiers termes, il suffit de sécher rigoureusement les gaz et de les faire barboter dans le complexe tenu en suspension dans le benzène bouillant.

Au début de nos essais avec l'éthylène, nous étions frappés de la grande différence de vitesse de réaction selon que l'on utilisait le complexe ortho ou les complexes méta et para. La détermination de la solubilité des complexes dans le benzène nous en a donné l'explication.

La réaction se fait entre un gaz et un liquide (solution benzénique du complexe ortho) ou entre un gaz et un solide (complexe méta ou para). Le contact des réactifs dans le premier cas est évidemment meilleur.

Nous avons réussi à améliorer le contact (gaz-complexes) et par suite à augmenter la vitesse de réaction, en utilisant l'appareil suivant (fig. 4).

Un matras à deux tubulures latérales est muni d'un agitateur mécanique. L'une des tubulures est munie d'un réfrigérant, à l'autre est adapté un tube de verre servant au dégagement des gaz. Ce tube est muni d'un fil de platine, pouvant être actionné au dehors, qui sert à déboucher le trou de dégagement souvent obturé par l'iodure d'argent ou par les complexes insolubles.

Par suite de la forme du matras, la hauteur du liquide pour un même volume est plus grande que dans un ballon et par conséquent les gaz sont plus longtemps en contact. Ceci est encore amélioré par l'agitation qui oblige les gaz à prendre un mouvement de rotation avant de quitter le milieu réactionnel.

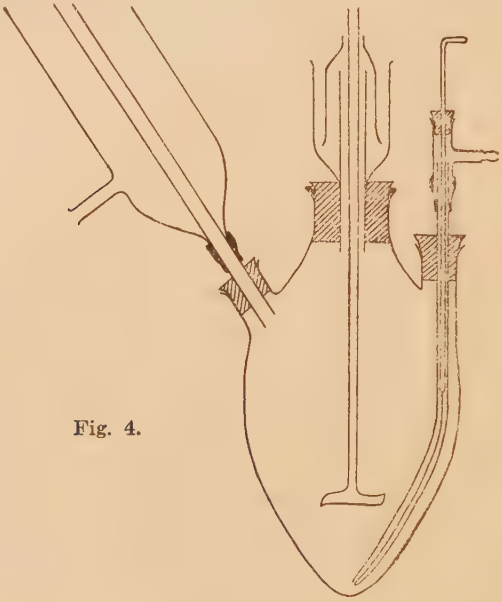

Fig. 4.

I) **Action sur l'éthylène**

Nous avons pu obtenir les trois composés suivants par action des complexes iodoargentonitrobenzoïques correspondants sur l'éthylène.

Les opérations portent sur 13 grammes 7 (1/20 mol.) de nitrobenzoate d'argent, 6 grammes 35 (1/20 mol.) d'iode dans 200 centimètres cubes de benzène. On fait barboter l'éthylène plus ou moins longtemps suivant les complexes.

a) *Ether diorthonitrobenzoïque du glycol.*

$NO^2_{(2)} . C^6H^4 . CO_{(1)} . O . CH^2 . CH^2 . O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(2)}$

On fait passer l'éthylène pendant cinq heures dans le complexe en suspension dans le benzène en ébullition. On filtre à chaud. Par refroidissement, la solution laisse déposer de gros cristaux rhomboèdriques ou des aiguilles. La solution décantée, les cristaux sont lavés au bicarbonate de sodium et au cyanure de potassium. La solution mère est lavée au bisulfite, au bicarbonate et au cyanure. Après séchage sur chlorure de calcium, on la concentre par évaporation du benzène jusqu'à 30 centimètres cubes. Le résidu laisse déposer l'éther diorthonitrobenzoïque du glycol.

Les cristaux de ces deux provenances sont réunis et recristallisés dans un mélange d'alcool et d'éther acétique. F : 138°.

L'éther diorthonitrobenzoïque du glycol est soluble dans le benzène à chaud, dans le chloroforme, dans l'éther acétique et un peu moins dans l'alcool ; il est par contre insoluble dans l'éther. Rendement : 80 %.

Calculé pour $C^{16}H^{12}O^8N^2$: N % : 7,77
Trouvé : N % : 7,84.

b) *Ether dimétanitrobenzoïque du glycol.*

$NO^2_{(3)} . C^6H^4 . CO_{(1)} . O . CH^2 . CH^2 . O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(3)}$.

Pendant cinq heures, on fait barboter l'éthylène dans le benzène bouillant, tenant le complexe en suspension ; on filtre ensuite à chaud. Par refroidissement le benzène laisse déposer une poudre blanche qui est traitée, ainsi que la solution, de la même façon que l'orthonitrobenzoate.

L'éther dimétanitrobenzoïque du glycol est une poudre cristalline, soluble dans le benzène et l'éther acétique mais insoluble dans l'éther. Après recristallisation dans l'alcool et le chloroforme on a trouvé F : 130°5. Rendement 50 %.

Calculé pour $C^{16}H^{12}O^8N^2$: N % : 7,77,
Trouvé : N % : 7,72.

c) *Ether diparanitrobenzoïque du glycol.*

$NO^2_{(4)} . C^6H^4 . CO_{(1)} . O . CH^2 . CH^2 . O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(4)}$

Le complexe para, étant le moins soluble, réagit le plus lentement avec l'éthylène. Ainsi, pour précipiter complètement l'iodure d'argent, il faut faire passer le gaz pendant dix heures. Le mélange final est traité exactement comme dans les deux cas précédents.

L'éther diparanitrobenzoïque du glycol cristallise en jolies tablettes nacrées, solubles dans le benzène et le chloroforme, mais insolubles dans l'éther. Après recristallisation dans l'éther acétique et l'alcool nous avons trouvé F : 145°. Rendement 45 %.

Calculé pour $C^{16}H^{12}O^8N^2$: N % : 7,77,
Trouvé : N % : 7,86.

II) **Action sur le propylène**

Le propylène réagit plus facilement que l'éthylène sur les complexes iodoargentonitrobenzoïques. Les opérations portent sur les mêmes quantités que dans le cas de l'éthylène.

On a obtenu les composés suivants :

a) *Ether* (1-2)-*diorthonitrobenzoïque du propanediol* 1-2.

$CH^3 . CH . (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(2)}) . CH^2 . O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(2)}$

On fait passer le propylène pendant dix heures dans le complexe en dissolution dans le benzène bouillant. Filtrée la solution benzénique est traitée par le bisulfite, par le bicarbonate et par le cyanure de potassium. Après séchage sur chlorure de calcium, la solution est concentrée par évaporation du benzène.

Dans un seul cas seulement nous avons obtenu des cristaux ; dans les autres cas, le résidu était constitué par un liquide sirupeux qui cristallisait après plusieurs semaines.

L'éther (1-2)-diorthonitrobenzoïque du propanediol 1-2 est

très soluble dans le benzène, dans l'éther acétique, peu soluble dans l'éther ordinaire. Après cristallisation dans l'éther acétique on trouve F : 135°.

Calculé pour $C^{17}H^{14}O^8N^2$: N % : 7,48,
Trouvé : N % : 7,58.

b) *Ether* (1-2)-*dimétanitrobenzoïque du propanediol* 1-2.

$CH^3 . CH . (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2{}_{(3)}) . CH^2 . O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2{}_{(3}$

On fait barboter le propène dans le complexe durant quatre heures. Au bout de ce temps l'iodure d'argent est complètement précipité. La solution benzénique, traitée comme d'habitude, laisse un résidu qui cristallise en quelques heures.

L'éther (1-2)-dimétanitrobenzoïque du propanediol 1-2 est très soluble dans le benzène, dans l'éther acétique, dans l'alcool à chaud et presque insoluble dans l'éther. Recristallisé dans un mélange d'éther acétique et d'alcool F : 123°. Rendement 80 %.

Calculé pour $C^{17}H^{14}O^8N^2$: N % : 7,48,
Trouvé : N % : 7,50.

c) *Ether* (1-2) *-diparanitrobenzoïque du propanediol* 1-2.

$CH^3 . CH . (O . CO_{(1} . . C^6H^4 . NO^2{}_{(4)}) . CH^2 . O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2{}_{(4)}$

Il est obtenu de la même façon que les autres. On chauffe pendant quatre heures. Après traitement habituel de la solution benzénique, le résidu cristallise en aiguilles faiblement jaunâtres.

L'éther (1-2)-diparanitrobenzoïque du propanediol 1-2 est très soluble dans le benzène, soluble à chaud dans l'alcool et l'éther acétique, insoluble dans l'éther. Recristallisé dans l'éther acétique et l'alcool F : 125°. Rendement 80 %.

Calculé pour $C^{17}H^{14}O^8N^2$: N % : 7,48,
Trouvé : N % : 7,52.

CHAPITRE III

ACTION DES COMPLEXES SUR LES ÉTHERS BENZOIQUES ET NITROBENZOIQUES DES ALCOOLS DE LA SÉRIE $C^n H^{2n-1}OH$

Le complexe est préparé dans un ballon de 500 centimètres cubes muni d'un réfrigérant ascendant, à l'aide de 13 grammes 7 (1/20 mol.) de nitrobenzoate d'argent, de 6 grammes 35 (1/20 mol.) d'iode et de 200 centimètres cubes de benzène. On ajoute 1/40 de molécule gramme d'éther benzoïque ou nitrobenzoïque et on chauffe plus ou moins longtemps à l'ébullition au bain-marie.

On laisse refroidir et on filtre. La solution filtrée est lavée au bisulfite, au bicarbonate et au cyanure de potassium.

Dans le cas des nitrobenzoates insolubles dans le benzène à froid, il faut filtrer à chaud et les cristaux déposés sont lavés au bicarbonate et au cyanure.

Dans le cas des nitrobenzoates insolubles, même à chaud, dans le benzène, à la fin de la réaction ils se trouvent mélangés à l'iodure d'argent. On dissout alors ce dernier dans une solution concentrée et tiède de cyanure de potassium ; le nitrobenzoate n'est pas dissous.

A) Action sur les éthers benzoïque et nitrobenzoïques du propènol (alcool allylique).

I) Action sur l'éther benzoïque du propènol.

En suivant le mode opératoire ci-dessus décrit nous avons obtenu les trois composés suivants :

a) *Ether* (1)-*benzoïque* (2-3)-*diorthonitrobenzoïque du propanetriol.*

$C^6H^5 . CO . O . CH^2 . CH (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2{}_{(2)}) .$
$CH^2 . O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2{}_{(2)}$

Durée de chauffage du complexe et de l'éther benzoïque du propènol : 8 heures. L'expérience montre qu'au bout de 4 heures et demie le rendement n'est que 55 %, alors que, après 8 heures, il atteint 80 %. Le produit se présente sous forme d'aiguilles incolores, très solubles dans le benzène, même à froid, et dans l'éther à chaud. Après recristallisation dans l'alcool F : 93°.

	Calculé pour $C^{24}H^{18}O^{10}N^2$	trouvé
C %	58,29	58,42
H %	3,64	3,74
N %	5,66	5,66

b) *Ether* (1)-*benzoïque* (2-3)-*dimétanitrobenzoïque du propanetriol.*

$C^6H^5 . CO . O . CH^2 . CH (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2{}_{(3)}) .$
$CH^2 . O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2{}_{(3)}$

Le produit obtenu se présente sous forme d'aiguilles incolores, solubles dans le benzène, peu solubles dans l'éther. Après recristallisation dans l'alcool, F : 103°. Après neuf heures de chauffage, le rendement est de 80 %.

	Calculé pour $C^{24}H^{18}O^{10}N^2$	trouvé
C %	58,29	58,63
H %	3,64	3,71
N %	5,66	5,67

c) *Ether* (1)-*benzoïque* (2-3)-*diparanitrobenzoïque du propanetriol.*

$C^6H^5 . CO . O . CH^2 . CH (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2{}_{(4)}) .$
$CH^2 . O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2{}_{(4)}$

C'est une poudre cristalline blanche, insoluble dans l'éther ordinaire, soluble dans l'éther acétique chaud, mais insoluble à froid. Après recristallisation dans le benzène F : 153°. Le rendement après 8 heures d'ébullition est de 80 %.

	Calculé pour $C^{24}H^{18}O^{10}N^2$	trouvé
C %	58,29	58,40
H %	3,64	3,68
N %	5,66	5,71

II. Action sur l'éther orthonitrobenzoïque du propènol.

On a obtenu les composés suivants :

a) *Ether* (1-2-3)-*triorthonitrobenzoïque du propanetriol.*

$CH^2 . (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2{}_{(2)}) . CH (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2{}_{(2)}),$
$CH^2 (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2{}_{(2)})$

Le produit obtenu se présente sous forme de petites aiguilles incolores. Il est très soluble dans le benzène, l'acétone, l'éther acétique ; insoluble dans l'alcool et l'éther. Recristallisé dans l'éther acétique on trouve F : 112°. Après douze heures de chauffage le rendement est de 90 %.

Calculé pour $C^{24}H^{17}O^{12}N^3$: N % : 7,79.
Trouvé : N % : 7,87.

b) *Ether* (1)-*orthonitrobenzoïque* (2-3)-*dimétanitrobenzoïque du propanetriol.*

$CH^2 . (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(2)}) . CH (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(3)}) . CH^2 (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(3)})$

Le produit se présente sous forme d'un liquide visqueux même après deux mois de sa préparation. Néanmoins il devient de plus en plus trouble, ce qui montre sa tendance à cristalliser.

c) *Ether* (1)-*orthonitrobenzoïque* (2-3)-*diparanitrobenzoïque du propanetriol.*

$CH^2 . (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(2)}) . CH (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(4)}) . CH^2 (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(4)})$

Aiguilles microcristallines, très solubles dans le benzène et l'éther acétique, insoluble dans l'éther. Après recristallisation dans l'éther acétique F : 96°. Le rendement après neuf heures d'ébullition est de 80 %.

Calculé pour $C^{24}H^{17}O^{12}N^3$: N % : 7,79,
Trouvé : N % : 7,89.

III. Action sur l'éther métanitrobenzoïque du propènol.

Les composés suivants ont été obtenus :

a) *Ether* (1)-*métanitrobenzoïque* (2-3)-*diorthonitrobenzoïque du propanetriol.*

$CH^2 . (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(3)}) . CH . (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(2)}) . CH^2 (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(2)})$

Le composé recristallisé dans un mélange à volume égaux d'alcool et d'éther acétique, se présente sous la forme d'aiguilles soyeuses, F : 133°. Il est soluble dans le benzène et le chloroforme,

insoluble dans l'éther. Après huit heures de chauffage, le rendement est de 80 %.

Calculé pour $C^{24}H^{17}O^{12}N^3$: N % : 7,79,
Trouvé : N % : 7,86.

b) *Ether* (1-2-3)-*trimétanitrobenzoïque du propanetriol.*

$CH^2\ (O\ .\ CO_{(1)}\ .\ C^6H^4\ .\ NO^2{}_{(3)})\ .\ CH\ (O\ .\ CO_{(1)}\ .\ C^6H^4\ .\ NO^2{}_{(3)})\ .$
$CH^2\ (O\ .\ CO_{(1)}\ .\ C^6H^4\ .\ NO^2{}_{(3)})\ .$

Ce composé déjà préparé par Fr. Stather (84) par action du chlorure de l'acide métanitrobenzoïque sur la glycérine en présence de quinoléine. Il fond à 130°, après recristallisation dans le chloroforme et l'alcool.

L'éther trimétanitrobenzoïque du propanetriol est très soluble dans le benzène, l'éther acétique et l'acétone ; peu soluble dans l'alcool ; insoluble dans l'éther. On l'obtient avec un rendement de 80 % après une ébullition de huit heures.

c) *Ether* (1)-*métanitrobenzoïque* (2-3)-*diparanitrobenzoïque du propanetriol.*

$CH^2\ (O\ .\ CO_{(1)}\ .\ C^6H^4.\ NO^2{}_{(3)})\ .\ CH\ (O\ .\ CO_{(1)}\ C^6H^4\ .\ NO^2{}_{/4)})\ .$
$CH^2\ (O\ .\ CO_{(1)}\ .\ C^6H^4\ .\ NO^2{}_{(4)})$

Petits cristaux légèrement jaunâtres, solubles dans le benzène, l'éther acétique, l'acétone ; peu soluble dans l'alcool ; insolubles dans l'éther. Après recristallisations dans un mélange d'alcool et d'éther acétique, on trouve F: 156°. Après un chauffage de neuf heures le rendement est de 70 %.

Calculé pour $C^{24}H^{17}O^{12}N^3$: N % : 7,79,
Trouvé : N % : 7,81.

IV. Action sur l'éther paranitrobenzoïque du propènol.

On a obtenu les trois composés suivants :

a) *Ether* (1)-*paranitrobenzoïque* (2-3)-*diorthonitrobenzoïque du propanetriol.*

$CH^2 (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(4)}) . CH (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(2)}) . CH^2 (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(2)})$

C'est une poudre blanche, cristalline, soluble dans le benzène et l'éther acétique, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Après recristallisation dans un mélange d'alcool et d'éther acétique on trouve F : 115°. Rendement 80 %, après 28 heures de chauffage.

Calculé pour $C^{24}H^{17}O^{12}N^3$: N % : 7,79,
Trouvé : N % : 7,83.

b) *Ether* (1)-*paranitrobenzoïque* (2-3)-*dimétanitrobenzoïque du propanetriol.*

$CH^2 (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(4)}) . CH (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(3)}) . CH^2 . (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(3)})$

Poudre microcristalline d'aspect farineux, soluble dans l'acétone, insoluble dans l'éther, l'alcool, le benzène. Après recristallisation dans l'acétone on trouve F : 157°5. Après 8 heures de chauffage le rendement est de 80 %.

Calculé pour $C^{24}H^{17}O^{12}N^3$: N % : 7,79,
Trouvé : N % : 7,59.

c) *Ether* (1-2-3)-*triparanitrobenzoïque du propanetriol.*

$CH^2 (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(4)}) . CH (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(4)}) . CH^2 (O . CO_{(1)} . C^6H^4 NO^2_{(4)})$

Nef (85) par action du chlorure de paranitrobenzoyle sur

la glycérine monosodée en suspension dans l'éther a déjà obtenu ce composé sous forme d'aiguilles incolores. Le point de fusion après recristallisation dans l'acétone est de 192°.

L'éther triparanitrobenzoïque du propanetriol insoluble dans l'alcool et dans l'éther est purifié par cristallisation dans la tétraline puis dans l'acétone. Il est identique au composé obtenu et décrit par Nef. Le rendement est de 80 % après 8 heures de chauffage.

B) **Action sur les éthers benzoïque et nitrobenzoïques du butène-1 ol-4.**

Les nitrobenzoates obtenus par action des complexes iodoargentonitrobenzoïques sur les benzoate et nitrobenzoates d'allylcarbinol, cristallisent beaucoup plus difficilement que ceux obtenus à partir des éthers de l'alcool allylique. Ceci est dû à leur plus grande solubilité dans les solvants organiques augmentée considérablement par le CH^2 en plus dans la chaîne latérale.

Les composés obtenus avec le complexe para, donc les moins solubles, cristallisent les premiers. Les autres après trois mois de leur préparation ne sont pas encore cristallisés. Ils se présentent sous la forme de liquides très visqueux, nettement en surfusion.

I) **Action sur l'éther benzoïque du butène-1 ol-4.**

En suivant le mode opératoire déjà décrit nous avons obtenu :

a) *Ether* (1)-*benzoïque* (3-4)-*diorthonitrobenzoïque du butanetriol* 1- 3- 4.

$$C^6H^5 . CO . O . CH^2 . CH^2 . CH (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2{}_{(2)}) . CH^2 . (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2{}_{(2)})$$

N'a pas encore cristallisé.

b) *Ether* (1)-*benzoïque* (3-4)-*dimétanitrobenzoïque du butanetriol* 1- 3- 4.

$$C^6H^5 . CO . O . CH^2 . CH^2 . CH (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2{}_{(3)}) . CH^2 (O. CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2{}_{(3)})$$

N'a pas encore cristallisé.

c) *Ether* (1)-*benzoïque* (3-4)-*diparanitrobenzoïque du butanetriol* 1- 3- 4.

$C^6H^5 . CO . O . CH^2 . CH^2 . CH (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(4)}) .$
$CH^2 (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(4)})$

La solution benzénique traitée d'après la méthode habituelle laisse comme résidu de distillation un produit visqueux. Après six semaines de repos on a remarqué un commencement de cristallisation. Une agitation énergique du produit visqueux détermine la complète solidification de celui-ci au bout de deux jours, en une masse très dure légèrement jaunâtre.

La masse est soigneusement lavée à l'éther à froid, qui enlève l'excès du benzoate d'allylcarbinol. Le produit ainsi purifié fond à 90°. Rendement 80 %.

Calculé pour $C^{25}H^{20}O^{10}N^2$: N % : 5,51,
Trouvé : N % : 5,55.

II) **Action sur l'éther orthonitrobenzoïque du butène-1 ol-4.**

Nous avons obtenu :

a) *Ether* (1-3-4)-*triorthonitrobenzoïque du butanetriol* 1-3-4.

$NO^2_{(2)} . C^6H^4 . CO_{(1)} . O . CH^2 . CH^2 . CH (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(2)}) .$
$CH^2 (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(2)})$

La solution benzénique traitée comme d'habitude, est évaporée à l'air dans un cristallisoir. Au fur et à mesure que la solution se concentre, il se dépose de jolis cristaux. Recristallisés dans l'éther acétique F : 120°.

L'éther (1-3-4)-triorthonitrobenzoïque du butanetriol 1-3-4, est soluble dans le benzène, l'éther acétique, l'acétone, le chloroforme ; insoluble dans l'alcool et l'éther. Après dix heures de chauffage le rendement est de 85 %.

Calculé pour $C^{25}H^{19}O^{12}N^3$: N % : 7,59,
Trouvé : N % : 7,67.

b) *Ether* (1)-*orthonitrobenzoïque* (3-4)-*dimétanitrobenzoïque du butanetriol* 1-3-4.

$NO^2_{(2)} . C^6H^4 . CO_{(1)} . O . CH^2 . CH^2 . CH (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(3)}) . CH^2 (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(3)})$

N'a pas encore cristallisé.

c) *Ether* (1)-*orthonitrobenzoïque* (3-4)-*diparanitrobenzoïque du butanetriol* 1-3-4.

$NO^2_{(2)} . C^6H^4 . CO_{(1)} . O . CH^2 . CH^2 . CH (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(4)}) . CH^2 (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(4)})$

N'a pas encore cristallisé.

III) **Action sur l'éther métanitrobenzoïque du butène-1 ol-4.**

Nous avons obtenu :

a) *Ether* (1)-*métanitrobenzoïque* (3-4)-*diorthonitrobenzoïque du butanetriol* 1-3-4.

$NO^2_{(3)} . C^6H^4 . CO_{(1)} . O . CH^2 . CH^2 . CH (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(2)}) . CH^2 (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(2)})$

Le résidu visqueux obtenu par distillation de la solution benzénique se prend en masse après deux mois. Il est très soluble dans le benzène, le chloroforme, l'éther acétique ; insoluble dans l'alcool et l'éther. Redissous à froid dans un excès d'éther acétique, il cristallise par évaporation d'une partie du solvant. F : 114°. Après 5 heures de chauffage le rendement est de 60 %.

Calculé pour $C^{25}H^{19}O^{12}N^3$: N % : 7,59,
Trouvé : N % : 7,70.

b) *Ether* (1-3-4)-*trimétanitrobenzoïque du butanetriol* 1-3-4.

$NO^2_{(3)} . C^6H^4 . CO_{(1)} . O . CH^2 . CH^2 . CH (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(3)}) . CH^2 (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(3)})$

N'a pas encore cristallisé.

c) *Ether* (1)-*métanitrobenzoïque* (3-4)-*diparanitrobenzoïque du butanetriol* 1- 3- 4.

$NO^2_{(3)} . C^6H^4 . CO_{(1)} . O . CH^2 . CH^2 . CH (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(4)}) . CH^2 (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(4)})$

Le résidu visqueux obtenu par distillation de la solution benzénique traitée comme d'habitude, se prend en masse après trois jours. Chauffé avec de l'éther ou l'alcool le produit fond sans se dissoudre; néanmoins il paraît plus soluble dans l'éther. On est arrivé à le purifier en le lavant à plusieurs reprises par l'éther acétique. L'éther métanitrobenzoïque du butène -1 ol-4 se dissout très facilement, tandis que l'éther (1)-métanitrobenzoïque (3-4)-diparanitrobenzoïque du butanetriol 1-3-4, reste comme résidu. Après deux ou trois lavages le produit est recristallisé dans l'éther acétique.

Il se présente sous forme d'une poudre microcristalline. F : 129°. Rendement : 70 %.

Calculé pour $C^{25}H^{19}O^{11}N^3$: N % : 7,59,
Trouvé : N % : 7,71.

IV) **Action sur l'éther paranitrobenzoïque du butène-1 ol-4.**

Nous avons obtenu :

a) *Ether* (1)-*paranitrobenzoïque* (3-4)-*diorthonitrobenzoïque du butanetriol* 1- 3- 4.

$NO^2_{(4)} . C^6H^4 . CO_{(1)} . O . CH^2 . CH^2 . CH (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(2)}) . CH^2 (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(2)})$

N'a pas encore cristallisé.

b) *Ether* (1)-*paranitrobenzoïque* (3-4)-*dimétanitrobenzoïque du butanetriol* 1- 3- 4.

$NO^2_{(4)} . C^6H^4 . CO_{(1)} . O. CH^2 . CH^2 . CH (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(3)}) . CH^2 (O . CO_{(1)}. C^6H^4 . NO^2_{(3)})$

N'a pas encore cristallisé.

c) *Ether* (1-3-4)-*triparanitrobenzoïque du butanetriol* 1-3-4.

$NO^2_{(4)} . C^6H^4 . CO_{(1)} . O . CH^2 . CH^2 . CH (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(4)}) . CH^2 (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(4)})$

Dans le résidu de la distillation du benzène on trouve peu de chose. Tout le produit se trouve mélangé à l'iodure d'argent. On dissout celui-ci dans une solution concentrée de cyanure de potassium à peine tiède. Le résidu séché, est cristallisé dans l'éther acétique. Par refroidissement il se dépose une poudre cristalline jaunâtre. F : 105°.

L'éther (1-3-4)-triparanitrobenzoïque du butanetriol 1- 3- 4, est peu soluble dans l'alcool et dans le benzène à froid ; il est insoluble dans l'éther. Le rendement est de 90 %.

Calculé pour $C^{25}H^{19}O^{12}N^3$: N % : 7,59,
Trouvé : N % : 7,56.

CHAPITRE IV

ACTION SUR LE CINNAMATE D'ÉTHYLE

$C^6H^5 . CH : CH . CO . O . C^2H^5$

Le cinnamate d'éthyle est un liquide réfringent (n_D^{20} : 1,55982) de densité voisine de celle de l'eau, ($d_4^{11,4}$: 1,0566) possédant une odeur assez agréable. Il bout à 266° sous la pression atmosphérique (126° sous 8 mm., de pression). Il est très soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau.

Préparation de l'éther diorthonitrobenzoïque du β-phénylglycérate d'éthyle.

$C^6H^5 . CH (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(2)}) . CH (O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(2)}) . CO . O . C^2H^5$

Nous n'avons essayé que le complexe iodoargentoorthonitrobenzoïque. On a fait réagir dans des conditions habituelles le complexe préparé avec 13 grammes 7 (1/20 mol.) orthonitrobenzoate d'argent, 6 grammes 35 (1/20 mol.) d'iode sur 4 grammes 4 (1/40 mol.) de cinnamate d'éthyle au sein de 250 centimètres cubes de benzène anydre. L'extraction ne présente pas de difficulté. La solution benzénique finale distillée laisse un résidu qui cristallise au bout de quelques heures.

Recristallisé dans l'alcool, il se présente sous forme d'aiguilles fines, F : 152°, solubles dans le benzène, l'acétone ; peu solubles dans l'éther. Après douze heures de chauffage le rendement est de 60 %.

Calculé pour $C^{23}H^{20}O^{10}N^2$: N % : 5,51,
Trouvé : N % : 5,54.

CONCLUSIONS

De notre travail il résulte qu'on peut préparer un complexe iodoargentonitrobenzoïque, analogue à celui préparé par Prévost et que ce complexe réagit sur les composés éthyléniques, avec un excellent rendement en donnant les nitrobenzoates des glycols correspondants.

Les rendements obtenus pour des durées de chauffage égales, diffèrent souvent, suivant les complexes ; donc la vitesse de réaction est différente.

Cette vitesse de réaction dépend, soit de la différence de solubilité des complexes, soit de la probabilité de la bonne orientation géométrique des molécules (empêchement stérique) et sans doute d'autres conditions dont la connaissance précise nous fait défaut.

Ainsi les durées de chauffage nécessaires pour précipiter complètement l'iodure d'argent sont différentes selon les composés éthyléniques et pour un même composé ils varient avec les différents complexes.

L'étude des complexes, de ce point de vue, dépasse le cadre du présent travail, qui avait uniquement pour but de mettre en évidence l'existence des complexes iodoargentonitrobenzoïques et leur mode d'action sur différents composés éthyléniques.

COMPOSÉS NOUVEAUX PRÉPARÉS A L'AIDE DES COMPLEXES IODOARGENTONITROBENZOIQUES

Avec l'éthylène :

1. — **Ether diorthonitrobenzoïque du glycol**
$NO^2_{(2)} . C^6H^4 . CO_{(1)} . O . CH^2 . CH^2 . O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(2)}$
F : 138°.

2. — **Ether dimétanitrobenzoïque du glycol**
$NO^2_{(3)} . C^6H^4 . CO_{(1)} . O . CH^2 . CH^2 . O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(3)}$
F : 130°5.

3. — **Ether diparanitrobenzoïque du glycol**
$NO^2_{(4)} . C^6H^4 . CO_{(1)} . O . CH^2 . CH^2 . O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(4)}$
F : 145°.

Avec le propylène :

4. — **Ether (1-2)-diorthonitrobenzoïque du propanediol**
$CH^3 . CH(O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(2)}) . CH^2 . O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO_{(2)}$
F : 135°.

5. — **Ether (1-2)-dimétanitrobenzoïque du propanediol**
$CH^3 . CH(O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(3)}) . CH^2 . O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(3)}$
F : 123°.

6. — **Ether (1-2)-diparanitrobenzoïque du propanediol**
$CH^3 . CH(O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(4)}) . CH^2 . O . CO_{(1)} . C^6H^4 . NO^2_{(4)}$
F : 125°.

Avec l'éther benzoïque du propénol :

7. — **Ether (1) - benzoïque (2-3) - diorthonitrobenzoïque du propanetriol**

$C^6H^5.CO.O.CH^2.CH(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(2)}).CH^2.O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(2)}$

F : 93°.

8. — **Ether (1) - benzoïque (2-3) - dimétanitrobenzoïque du propanetriol**

$C^6H^5.CO.O.CH^2.CH(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(3)}).CH^2.O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(3)}$

F : 103°.

9. — **Ether (1) - benzoïque (2-3) - diparanitrobenzoïque du propanetriol**

$C^6H^5.CO.O.CH^2.CH.(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(4)}).CH^2.O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(4)}$

F : 153°.

Avec l'éther orthonitrobenzoïque du propénol :

10. — **Ether (1-2-3)-triorthonitrobenzoïque du propanetriol**

$CH^2(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(2)}).CH(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(2)}).$
$CH^2(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(2)})$

F : 112°.

11. — **Ether (1)-orthonitrobenzoïque (2-3)-dimétanitrobenzoïque du propanetriol**

$CH^2(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(2)}).CH(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(3)}).$
$CH^2(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(3)})$

12. — **Ether (1)-orthonitrobenzoïque (2-3)-diparanitrobenzoïque du propanetriol**

$CH^2(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(2)}).CH(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(4)}).$
$CH^2(O.CO.C^6H^4.NO^2_{(4)})$

F : 96°.

Avec l'éther métanitrobenzoïque du propénol :

13. — **Ether (1)-métanitrobenzoïque (2-3)-diorthonitrobenzoïque du propanetriol**

$CH^2(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(3)}).CH(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(2)}).$
$CH^2.(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(2)})$

F : 133°.

14. — **Ether (1-2-3)-trimétanitrobenzoïque du propanetriol (1)**

$CH^2(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(3)}).CH(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(3)}).$
$CH^2(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(3)})$

F : 130°.

15. — **Ether (1)-métanitrobenzoïque (2-3)-diparanitrobenzoïque du propanetriol**

$CH^2(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(3)}).CH(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(4)}).$
$CH^2(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(4)})$

F : 156°.

Avec l'éther paranitrobenzoïque du propénol :

16. — **Ether (1)-paranitrobenzoïque (2-3)-diorthonitrobenzoïque du propanetriol**

$CH^2(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(4)}).CH(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(2)}).$
$CH^2(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(2)})$

F : 115°.

17. — **Ether (1)-paranitrobenzoïque (2-3)-dimétanitrobenzoïque du propanetriol**

$CH^2(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(4)}).CH(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(3)}).$
$CH^2(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(3)})$

F : 157°5.

18. — **Ether (1-2-3)-triparanitrobenzoïque du propanetriol (2)**

$CH^2(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(4)}).CH(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(4)}).$
$CH^2(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(4)})$

F : 192°.

(1) Préparé déjà par F. Stather (ref. 84)
(2) Préparé déjà par Nef (ref. 85).

Avec l'éther benzoïque du butène 1 *ol*-4 :

19. — **Ether (1)-benzoïque (3-4)-diorthonitrobenzoïque du butanetriol 1-3-4.**

$C^6H^5.CO.O.CH^2.CH^2.CH(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(2)}).$
$CH^2(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(2)})$

20. — **Ether (1)-benzoïque (3-4)-dimétanitrobenzoïque du butanetriol 1-3-4**

$C^6H^5.CO.O.CH^2.CH^2.CH(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(3)}).$
$CH^2(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(3)})$

21. — **Ether (1)-benzoïque (3-4)-diparanitrobenzoïque du butanetriol 1-3-4**

$C^6H^5.CO.O.CH^2.CH^2.CH(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(4)}).$
$CH^2(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(4)})$

F : 90°.

Avec l'éther orthonitrobenzoïque du butène-1 *ol*-4 :

22. — **Ether (1-3-4)-triorthonitrobenzoïque du butanetriol 1-3-4**

$NO^2_{(2)}.C^6H^4.CO_{(1)}.O.CH^2.CH^2.CH(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(2)}).$
$CH^2(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(2)})$

F : 120°.

23. — **Ether (1)-orthonitrobenzoïque (3-4) dimétanitrobenzoïque du butanetriol 1-3-4**

$NO^2_{(2)}.C^6H^4.CO_{(1)}.O.CH^2.CH^2.CH(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(3)}).$
$CH^2(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(3)})$

24. — **Ether (1)-orthonitrobenzoïque (3-4)-diparanitrobenzoïque du butanetriol 1-3-4**

$NO^2_{(2)}.C^6H^4.CO_{(1)}.O.CH^2.CH^2.CH(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(4)}).$
$CH^2(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(4)})$

Avec l'éther métanitrobenzoïque du butène-1 ol-4 :

25. — **Ether (1)-métanitrobenzoïque (3-4)-diorthonitrobenzoïque du butanetriol 1-3-4**

$NO^2_{(3)}.C^6H^4.CO_{(1)}.O.CH^2.CH^2.CH(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(2)}).$
$CH^2(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(2)})$

F : 114°.

26. — **Ether (1-3-4)-trimétanitrobenzoïque du butanetriol 1-3-4**

$NO^2_{(3)}.C^6H^4.CO_{(1)}.O.CH^2.CH^2.CH(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(3)}).$
$CH^2(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(3)})$

27. — **Ether (1)-métanitrobenzoïque (3-4)-diparanitrobenzoïque du butanetriol 1-3-4**

$NO^2_{(3)}.C^6H^4.CO_{(1)}.O.CH^2.CH^2.CH(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(4)}).$
$CH^2(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(4)})$

F : 129°.

Avec l'éther paranitrobenzoïque du butène-1 ol-4 :

28. — **Ether (1)-paranitrobenzoïque (3-4)-diorthonitrobenzoïque du butanetriol 1-3-4**

$NO^2_{(4)}.C^6H^4.CO_{(1)}.O.CH^2.CH^2.CH(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(2)}).$
$CH^2(O\ CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(2)})$

29. — **Ether (1)-paranitrobenzoïque (3-4)-dimétanitrobenzoïque du butanetriol 1-3-4**

$NO^2_{(4)}.C^6H^4.CO_{(1)}.O.CH^2.CH^2.CH(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(3)}).$
$CH^3(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(3)})$

30. — **Ether (1-3-1)-triparanitrobenzoïque du butanetriol 1-3-1**

$NO^2_{(4)}.C^6H^4.CO_{(1)}.O.CH^2.CH^2.CH(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(4)}).$
$CH^2(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(4)})$

F : 105°.

Avec le cinnamate d'éthyle :

31. — **Ether diorthonitrobenzoïque du β-phénylglycérate d'éthyle**
$C^6H^5.CH(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(2)}).CH(O.CO_{(1)}.C^6H^4.NO^2_{(2)}).CO.O.C^2H^5$
F. : 152°.

COMPOSÉS NOUVEAUX PRÉPARÉS ACCESSOIREMENT

---

32. — **Orthonitrobenzoate d'allyle**
$NO^2_{(2)}.C^6H^4.CO_{(1)}.O.CH^2.CH{:}CH^2$
Eb_5 : 167°5-169°, Eb_{10} : 155°. $n_D^{27°4}$: 1.5320.

33. — **Métanitrobenzoate d'allyle**
$NO^2_{(3)}.C^6H^4.CO_{(1)}.O.CH^2.CH : CH^2$
F : 20°5. Eb_{10} : 169-170°. $n_D^{27°6}$: 1.5420.

34. — **L'éther benzoïque du butène-1 ol-4**
$C^6H^5.CO.O.CH^2.CH^2.CH : CH^2$
Eb_{10} : 120°. $n_D^{18°5}$: 1,5131.

35. — **L'éther orthonitrobenzoïque du butène -1 ol-1**
$NO^2_{(2)}.C^6H^4.CO_{(1)}.O.CH^2.CH^2.CH : CH^2$
Eb_5 : 157-158°. $n_D^{26°7}$: 1.5258.

36. — **L'éther métanitrobenzoïque du butène-1 ol-1**
$NO^2_{(3)}.C^6H^4.CO_{(1)}.O.CH^2.CH^2.CH : CH^2$
Eb_6 : 160°5. $n_D^{27°}$: 1.5328.

37. — **L'éther paranitrobenzoïque du butène-1 ol-1**
$NO^2_{(4)}.C^6H^4.CO_{(1)}.O.CH^2.CH^2.CH : CH^2$
Eb_{10} : 174°. $n_D^{27°2}$: 1.5356.

38. — **L'éther orthonitrobenzoïque du phényl-3 propène-2 ol-1**
$NO^2_{(2)}.C^6H^4.CO_{(1)}.O.CH^2.CH{:}CH.C^6H^5$
F : 63°.

39. — **L'éther métanitrobenzoïque du phényl-3 propène-2 ol-1**
$NO^2_{(3)}.C^6H^4.CO_{(1)}.O.CH^2.CH : CH.C^6H^5$
F : 59°.

40. — **L'éther paranitrobenzoïque du phényl-3 propène-2 ol-1**
$NO^2_{(4)}.C^6H^4.CO_{(1)}.O.CH^2.CH : CH.C^6H^5$
F : 75°.

BIBLIOGRAPHIE

Les abréviations sont celles qui sont adoptées par le Bulletin de la Société Chimique de France.

1. — Ch. Prévost, *C. R.*, 1933, t. 196, p. 1129.
2. — Griess, *Ann.*, 1873, t. 166, p. 131 ; *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1875, t. 8, p. 528, et 1877, t. 10, p. 1871.
3. — Hollemann, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1906, t. 39, p. 1716.
4. — Taverne, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, t. 17, p. 100 (d'après *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie*, IV^e éd., 1926, t. 9, p. 370).
5. — Hollemann, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, t. 18, p. 290 ; *Z. phys. chem.*, t. 31, p. 92 (d'après *Beils. Hand. Org. Chem.*, IV^e éd., 1926, t. 9, p. 370).
6. — Lauth, *Bull. Soc. Chim. France*, 1904 [3], t. 31, p. 134.
7. — Ullmann et Uzbachian, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1903, t. 36, p. 1799.
8. — Windmann, *Ann.*, 1878, t. 193, p. 204 et 225.
9. — Haushofer, *Ann.*, 1878, t. 193, p. 220.
10. — Groth, *Ann.*, 1873, t. 166, p. 134.
11. — Hollemann, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, t. 17, p. 248 (d'après *Beils. Hand. Org. Chem.*, IV^e éd., 1926, t. 9, p. 370).
12. — Windmann, *Ann.*, 1878, t. 193, p. 221.
13. — Claus et Malmann, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1878, t. 2, p. 760.
14. — Noyes, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1883, t. 16, p. 53.
15. — Hoffmann et Langbeck, *Z. phys. chem.*, t. 51, p. 410 (d'après *Beils. Hand. Org. Chem.*, IV^e éd., 1926, t. 9, p. 370).
16. — Schroder, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1897, t. 12, p. 1612.
17. — Œchsner de Coninck, *C. R.*, 1894, t. 118, p. 471, 472, 539.
18. — Hubner, *Ann.*, 1884, t. 222, p. 72.
19. — Meyer et Jacobson, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, Leipzig, 1902, t. 2, première partie, p. 573 (d'après *Beils Handb., Org. Chem.*, IV^e éd., 1926, t. 9, p. 376).
20. — Monnet, Reverding et Nolting, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1897, t. 12, p. 443.
21. — O. Kamm et J.-B. Ségur, *Synthèses organiques*, Masson, 1935, p. 63.
22. — Reichenbach et Beilstein, *Ann.*, 1864, t. 132, p. 137.

23. — Mulder, *Ann.*, t. 34, p. 300 ; Griess, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1875, t. 8
24. — Naumann, *Ann.*, 1865, t. 133, p. 205 ; Windmann, *Ann.*, 1878, t. 193, p. 214.
25. — Chancel, *Ann.*, t. 72, p. 275 (d'après *Beils. Handb. Org. Chem.*, IVe éd., 1926, t. 9, p. 378).
26. — Taverne, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, t. 17, p. 97 (d'après *Beils. Handb. Org. Chem.*, IVe éd., 1926, t. 9, p. 378).
27. — O. Kamm et J.-B. Ségur, *Synthèses organiques*, Masson, 1935, p. 370.
28. — H. Meyer, *Monatsh.*, t. 22, p. 426 (d'après *Beils. Handb. Org. Chem.*, IVe éd., 1926, t. 9, p. 378).
29. Trachmann, *J. prakt. chem.* [2], t. 51, p. 168 (d'après *Beils. Handb. Org. Chem.*, IVe éd., 1926, t. 9, p. 378).
30. — Kellas, *Z. phys. chem.*, t. 24, p. 245 (d'après *Beils. Handb. Org. Chem.*, IVe éd., 1926, t. 9, p. 378).
31. — Wilbrand et Beilstein, *Ann.*, 1863, t. 128, p. 257.
32. — Rosenthiel, *C. R.*, 1869, t. 69, p. 762.
33. — Wilbrand et Beilstein, *Ann.*, 1863, t. 128, p. 259.
34. — Korner, *C. R.*, 1869, t. 69, p. 477.
35. — Schlosser et Skraup, *Monatsh.*, t. 2, p. 519 (d'après *Beils. Handb. Org. Chem.*, IVe éd., 1926, t. 9, p. 389).
36. — O. Kamm et A.-O. Matthews, *Synthèses organiques*, Masson, 1935, p. 65.
37. — A. Michael et T. Norton, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1877, t. 10, p. 580.
38. — Haushofer, *Ann.*, 1878, t. 193, p. 226.
39. — Windmann, *Ann.*, 1878, t. 193, p. 226.
40. — Beilstein, *Ann.*, 1863, t. 128, p. 261.
41. — G. Fischer, *Ann.*, 1863, t. 127, p. 137.
42. — Bischoff et Roch, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1884, t. 17, p. 2799.
43. — Naumann, *Ann.*, 1865, t. 133, p. 203.
44. — G. Fischer, *Ann.*, 1863, t. 127, p. 142.
45. — Wilbrand et Beilstein, *Ann.*, 1863, t. 128, p. 262.
46. — Ssokolow, *J. prakt. chem.* [1], t. 93, p. 426 (d'après *Beils. Handb. Org. Chem.*, IVe éd., 1926, t. 9, p. 390).
47. Claisen et Schadvelle, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1879, t. 12, p. 351.
48. — Mavrojannis, *C. R.*, 1901, t. 132, p. 1055.
49. — Erdmann, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1903, t. 36, p. 3460.
50. — Schroter et Eisleb, *Ann.*, 1909, t. 367, p. 128.
51. — H. Meyer, *Monatsh.*, t. 22, p. 425 (d'après *Beils. Handb. Org. Chem.*, IVe éd., 1926, t. 9, p. 373).
52. — R. Adams et R. L. Jenkins, *Synthèses organiques*, Masson, 1935, p. 237.
53. — Hugh, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1874, t. 7, p. 1267.
54. — Cahours, *Annales de chimie et de physique* [3], t. 23, p. 339.

55. — Taverne, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, t. 16, p. 254 (d'après *Beils. Handb. Org. Chem.*, IVe éd., 1926, t. 9, p. 381).
56. — Claisen et Thompson, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1879, t. 12, p. 1943.
57. — Gevekoht, *Ann.*, 1883, t. 221, p. 335.
58. — J. Kenyon, *Synthèses organiques*, Masson, 1935, p. 238.
59. — P. Carré et D. Liebermann, *C. R.*, 1934, t. 199, p. 1422.
60. — Frakland et Harger, *J. Chem. Soc.*, t. 85, p. 1576 (d'après *Beils. Handb. Org. Chem.*, IVe éd., 1926, t. 9, p. 394).
61. — Senderens, *Bull. Soc. Chim. France*, 1911 [4], t. 9, p. 370-373.
62. — Berthelot, *Annales de chimie et de physique*, 1895 [7], t. 4, p. 104.
63. — Wagner et Ginsberg, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1894, t. 27, p. 2436.
64. — Pariselle, *Annales de chimie et de physique*, 1911 [8], t. 24, p. 315.
65. — Grischkevitsch et Trochimovski, *J. Chim. Phys. Russe*, 1916, t. 48, p. 891.
66. — Brochet, *C. R.*, 1896, t. 122, p. 201.
67. — Demjanow, *J. Chim. Phys. Russe*, t. 24, p. 350 (d'après *Beils. Handb. Org. Chem.*, IVe éd., 1918, t. 1, p. 441).
68. — Tollens, *Ann.*, 1870, t. 156, p. 152.
69. — Grosheintz, *Bull. Soc. Chim. France*, 1878 [2], t. 30, p. 98.
70. — Jacobi et Merling, *Ann.*, 1894, t. 278, p. 11.
71. — O. Kamm et C. S. Marvel, *Synthèses organiques*, Masson, 1935, p. 181.
72. — Zander, *Ann.*, 1882, t. 214, p. 145.
73. — Bruhl, *Ann.*, 1886, t. 235, p. 6.
74. — Schotten et Baumann, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1884, t. 17, p. 2545.
75. — Einhorn, *Ann.*, 1898, t. 301, p. 95.
76. — Zinin, *Ann.*, t. 96, p. 363 (d'après *Beils. Handb. Org. Chem.*, IVe éd., 1926, t. 9, p. 114).
77. — Berthelot de Luca, *Ann.*, t. 100, p. 360 (d'après *Beils. Handb. Org. Chem.*, IVe éd., 1926, t. 9, p. 114).
78. — Cahours et Hoffmann, *Ann.*, t. 102, p. 297 (d'après *Beils. Handb. Org. Chem.*, IVe éd., 1926, t. 9, p. 114).
79. — Schiff, *Z. phys. chem.*, t. 1, p. 378 (d'après *Beils. Handb. Org. Chem.*, IVe éd., 1926, t. 9, p. 114).
80. — R. Gimel, thèse pharmacie, Nancy, 1933, p. 86.
81. — Perkin, *J. Chem. Soc.*, t. 69, p. 1227 (d'après *Beils. Handb. Org. Chem.*, IVe éd., 1926, t. 9, p. 114).
82. — J. Meisenheimer, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1919, t. 52, p. 1675.
83. — R. Gimel, réf. 80, p. 92.
84. — Fr. Stather, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1924, t. 57, p. 1392.
85. — Nef, *Ann.*, 1904, t. 335, p. 284.

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS 9

INTRODUCTION 11

PREMIERE PARTIE

I. — Préparation des acides nitrobenzoïques 15

a) Acide orthonitrobenzoïque 15

b) Acide métanitrobenzoïque 20

c) Métanitrobenzoate de méthyle 25

d) Acide paranitrobenzoïque 27

II. Préparation des sels d'argent des acides nitrobenzoïques 34

III. Préparation des chlorures des acides nitrobenzoïques 37

a) Chlorure d'orthonitrobenzoyle 37

b) Chlorure de métanitrobenzoïyle 39

c) Chlorure de paranitrobenzoyle 41

IV. Préparation des carbures éthyléniques $C^n H^{2n}$ 45

Ethylène 45

Propylène 46

V. Préparation du butène-1 ol-4 (allylcarbinol) 47

Préparation du bromure d'allyle 50

VI. Benzoylation des alcools 53

a) Ethers benzoïque et nitrobenzoïques de l'alcool allylique ou propénol 54

b) Ethers benzoïque et nitrobenzoïques de l'allylcarbinol ou butène-1 ol-4 55

c) Ethers benzoïque et nitrobenzoïques de l'alcool cinnamique ou phényl-3 propène-2 ol-1 56

DEUXIEME PARTIE

I. Sur les complexes en général 61

a) Préparation des complexes 61
b) Séparation des produits de la réaction 62
c) Différences entre les complexes 63

II. Action des complexes sur les carbures de la série $C^n H^{2n}$ 65

I. Action sur l'éthylène 66
II. Action sur le propylène 68

III. Action des complexes sur les éthers benzoïques et nitrobenzoïques des alcools de la série $C^n H^{2n-1}OH$ 70

A. Action sur les éthers benzoïque et nitrobenzoïques du propénol (alcool allylique) 70
B. Action sur les éthers benzoïque et nitrobenzoïques du butène-1 ol-4. 76

IV. Action sur le cinnamate d'éthyle 81

Conclusions 82

Composés nouveaux préparés à l'aide des complexes iodoargentonitrobenzoïques 83

Composés nouveaux préparés accessoirement 88

Bibliographie 90

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

THÉORIES MODERNES DE LA CATALYSE

Vu et approuvé,

Besançon, le 16 *juin* 1937

Le Doyen de la Faculté des Sciences.

C. TOURNEUX.

Vu et permis d'imprimer,

Besançon, le 17 *juin* 1937,

Le Recteur de l'Académie de Besançon,
Président du Conseil de l'Université,

H. PARISELLE.

Imprimerie Jacques et Demontrond — Besançon